

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-345018

(43)Date of publication of application : 03.12.2003

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
C08F212/14
C08F216/14
C08F218/00
C08F220/24
C08F220/28
C08F232/08
H01L 21/027

(21)Application number : 2002-149405

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 23.05.2002

(72)Inventor : SASAKI TOMOYA

MIZUTANI KAZUYOSHI

KANNA SHINICHI

(54) POSITIVE RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive resist composition having a sufficient transmitting property at ≤ 160 nm wavelength, practically when a light source of F2 excimer laser light (at 157 nm) is used, and having high sensitivity, high resolution and an excellent coating property.

SOLUTION: The positive resist composition contains (A) the following resin and (B) a compound which produces an acid by the effect of active rays or radiation. The resin (A) has at least one kind of repeating unit having a specified structure and at least one kind of repeating unit having at least one fluorine atom in a side chain and having a group which is decomposed by the effect of an acid, and increases its solubility with an alkali developer by the effect of an acid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

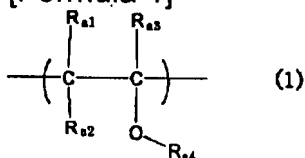
JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

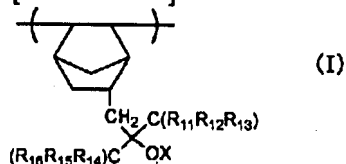
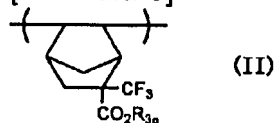
[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The positive-resist constituent characterized by to contain the compound which generates an acid according to an operation of the resin to which the solubility to an alkali developer increases according to the operation of an acid which has at least one sort of repeat units which have the radical which has at least one fluorine atom in at least one sort of repeat units expressed with the following general formula (1) and a side chain, and is decomposed according to an operation of an acid and (B) activity beam of light, or a radiation.

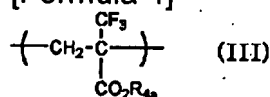
[Formula 1]

Ra1-Ra3 express respectively the alkyl group which may have the hydrogen atom, the halogen atom, the cyano group, or the substituent independently among a general formula (1). Ra4 expresses the aralkyl radical which may have the alkyl group which may have the substituent, the aryl group which may have the substituent, or the substituent.

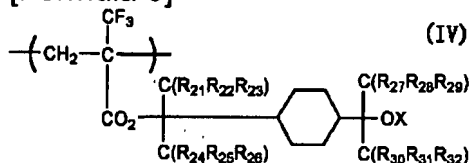
[Claim 2] The positive-resist constituent according to claim 1 with which the repeat unit which has the radical which has at least one fluorine atom in a side chain, and is decomposed according to an operation of an acid is characterized by being chosen out of following general formula (I) - (VI).

[Formula 2]**[Formula 3]**

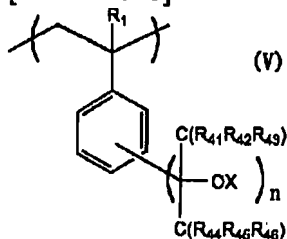
[Formula 4]



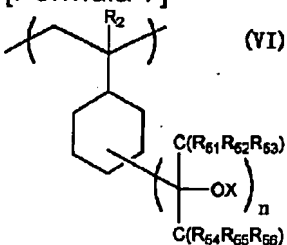
[Formula 5]



[Formula 6]



[Formula 7]



X expresses the radical decomposed according to an operation of an acid among (general formula I) - (VI). R3a and R4a express the radical decomposed according to an operation of an acid. Respectively, independently, although R11-R16, R21-R32, R41-R46, and R51-R56 express the alkyl group which may have the hydrogen atom, the fluorine atom, or the substituent At least 1 of R11-R16, at least 1 of R21-R32, at least 1 of R41-R46, and at least 1 of R51-R56 are fluorine atoms. R1 and R2 express a hydrogen atom, a halogen atom, a cyano group, or a trifluoromethyl radical. n expresses the integer of 1-5.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the photopolymer constituent used suitable for micro lithography processes, such as manufacture of a VLSI and a high capacity microchip, and other photofabrication processes. Furthermore, it is related with the positive-resist constituent which can form in detail the pattern made highly minute using vacuum-ultraviolet light 160nm or less.

[0002]

[Description of the Prior Art] the integrated circuit is raising the degree of integration increasingly, and consists of the line breadth below a quarter micron in manufacture of semiconductor substrates, such as a VLSI, -- processing of a detailed pattern has overly come to be needed. As one of the means which attains detailed-ization of a pattern, short wavelength-ization of the exposure light source used in the case of the pattern formation of a resist is known.

[0003] For example, i line (365nm) of a high pressure mercury vapor lamp has been used for manufacture of the semiconductor device of the degree of integration to 64M bit as the light source to current. As a positive resist corresponding to this light source, many constituents containing the naphthoquinonediazide compound as novolak resin and a sensitization object were developed, and sufficient result has been stored in processing of the line breadth to about 0.3 micrometers. Moreover, instead of i line, KrF excimer laser light (248nm) has been adopted as manufacture of the semiconductor device of a 256 M bit or more degree of integration as the exposure light source. Furthermore, in order to form use of the ArF excimer laser light (193nm) which is the light source of short wavelength, and a pattern 0.1 more micrometers or less from recent years for the purpose of semi-conductor manufacture of the degree of integration beyond 1G bit, use of F2 excimer-laser light (157nm) is considered.

[0004] According to short-wavelength-izing of these light sources, the constituent and its compound structure of a resist ingredient are also changing a lot. The constituent which combined the compound (photo-oxide generating agent) which generates an acid in the exposure of far-ultraviolet light, and the so-called chemistry magnification mold resist have been developed using the resin which made the basic frame small Pori (hydroxystyrene) of

absorption in 248nm field as a resist constituent for exposure by KrF excimer laser light, and was protected by the acidolysis radical as a principal component.

[0005] Moreover, the chemistry magnification mold resist which used the acidolysis nature resin which introduced into the principal chain or side chain of a polymer the alicyclic structure which does not have absorption in 193nm as a resist constituent for ArF excimer laser light (193nm) exposure has been developed.

[0006] As opposed to F2 excimer-laser light (157nm) Also in the above-mentioned alicycle mold resin, it becomes clear that absorption of 157nm field is large and inadequate for obtaining the pattern 0.1 micrometers or less made into the purpose. On the other hand, it is reported by Proc.SPIE.Vol.3678.13 page (1999) that the resin which introduced the fluorine atom (perfluoro structure) has sufficient transparency for 157nm. the structure of an effective fluororesin -- Proc.SPIE.Vol.3999.330 page (2000) -- said -- 357 pages (2000) -- said -- it is proposed by 365 pages (2000), WO -00/No. 17712, etc., and examination of the RESHISUTO constituent containing fluorine content resin has been made.

[0007] However, these resists were not what satisfies many engine performance, such as transparency in 157nm, and sensibility, resolution. Moreover, these resists had the problem that spreading nature was bad.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention is offering the positive-resist constituent which is offering 160nm or less and the especially suitable photopolymer constituent for use of the exposure light source of F2 excimer-laser light (157nm), and specifically showed permeability sufficient at the time of 157nm light source use, and was excellent in high sensitivity and high resolving at spreading nature.

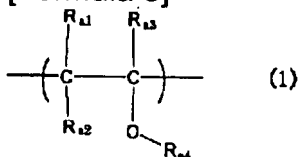
[0009]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. reached [being attained because the purpose of this invention uses the following specific constituents, and] a header and this invention, as a result of inquiring wholeheartedly with careful attention to many above-mentioned properties. That is, this invention is the following configuration.

[0010] (1) The positive-resist constituent characterized by to contain the compound which generates an acid according to an operation of the resin to which the solubility to an alkali developer increases according to the operation of an acid which has at least one sort of repeat units which have the radical which has at least one fluorine atom in at least one sort of repeat units expressed with the (A) following general formula (1) and a side chain, and is decomposed according to an operation of an acid and (B) activity beam of light, or a radiation.

[0011]

[Formula 8]



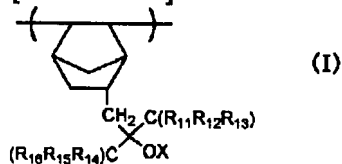
[0012] Ra1-Ra3 express respectively the alkyl group which may have the hydrogen atom, the

halogen atom, the cyano group, or the substituent independently among a general formula (1).
 Ra4 expresses the aralkyl radical which may have the alkyl group which may have the substituent, the aryl group which may have the substituent, or the substituent.

[0013] (2) A positive-resist constituent given in (1) to which the repeat unit which has the radical which has at least one fluorine atom in a side chain, and is decomposed according to an operation of an acid is characterized by being chosen out of following general formula (I) - (VI).

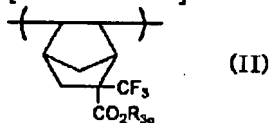
[0014]

[Formula 9]



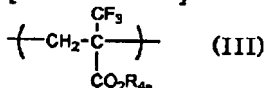
[0015]

[Formula 10]



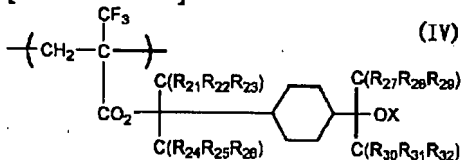
[0016]

[Formula 11]



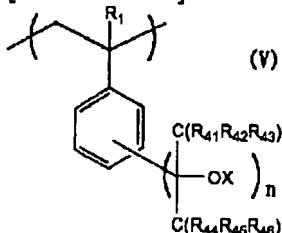
[0017]

[Formula 12]



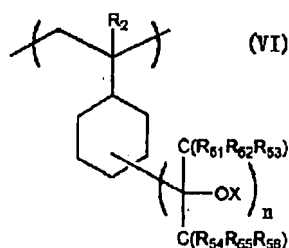
[0018]

[Formula 13]



[0019]

[Formula 14]



[0020] X expresses the radical decomposed according to an operation of an acid among (general formula I) - (VI). R3a and R4a express the radical decomposed according to an operation of an acid. Respectively, independently, although R11-R16, R21-R32, R41-R46, and R51-R56 express the alkyl group which may have the hydrogen atom, the fluorine atom, or the substituent At least 1 of R11-R16, at least 1 of R21-R32, at least 1 of R41-R46, and at least 1 of R51-R56 are fluorine atoms. R1 and R2 express a hydrogen atom, a halogen atom, a cyano group, or a trifluoromethyl radical. n expresses the integer of 1-5.

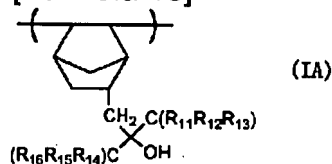
[0021] Hereafter, the mode of desirable operation of this invention is mentioned further.

(3) (1) to which Ra4 in a general formula (1) is characterized by having a fluorine atom, or a positive-resist constituent given in (2).

[0022] (4) A positive-resist constituent given in either of (1) - (3) to which the resin of the (A) component is characterized by having at least one sort of repeat units chosen from the group of the following general formula (IA), (IVA), (VA), and (VIA) the repeat unit expressed further.

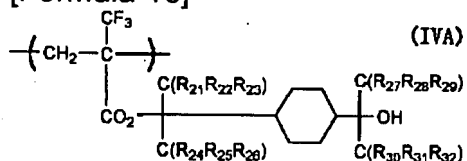
[0023]

[Formula 15]



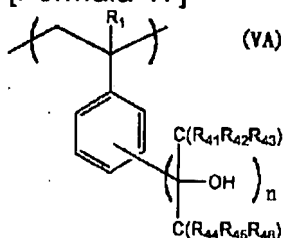
[0024]

[Formula 16]

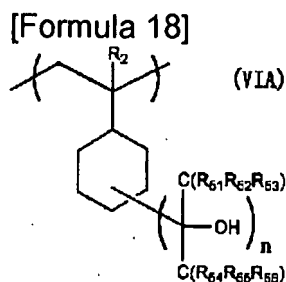


[0025]

[Formula 17]



[0026]



[0027] Although R11-R16, R21-R32, R41-R46, and R51-R56 express respectively the alkyl group which may have the hydrogen atom, the fluorine atom, or the substituent independently into a general formula (IA), (IVA), and (VA) (VIA) At least 1 of R11-R16, at least 1 of R21-R32, at least 1 of R41-R46, and at least 1 of R51-R56 are fluorine atoms. R1 and R2 express a hydrogen atom, a halogen atom, a cyano group, or a trifluoromethyl radical. n expresses the integer of 1-5.

[0028] (5) A positive-resist constituent given in either of (1) - (4) furthermore characterized by containing a (X) non-polymer mold dissolution retardant.

[0029] (6) A positive-resist constituent given in either of (1) - (5) characterized by containing the compound which generates an organic sulfonic acid according to an operation of an activity (B1) beam of light or a radiation as a (B) component.

[0030] (7) A positive-resist constituent given in (6) characterized by containing the compound which generates the organic sulfonic acid which has at least one fluorine atom according to an operation of an activity (B1) beam of light or a radiation as a compound which generates an organic sulfonic acid according to an operation of an activity beam of light or a radiation, and one or more sorts of compounds which generate the organic sulfonic acid which does not have a fluorine atom according to an operation of an activity beam of light or a radiation, respectively.

[0031] (8) as the (B) component -- a component (B1) -- in addition, a positive-resist constituent given in (6) characterized by containing further the compound which generates a carboxylic acid according to an operation of (B-2) activity beam of light or a radiation, or (7).

[0032]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail.

[1] Resin (A)

The positive-resist constituent of this invention contains the resin (it is also called "resin (A)") to which the solubility to an alkali developer increases according to the operation of an acid which has at least one sort of repeat units which have the radical which has at least one fluorine atom in at least one sort of repeat units expressed with said general formula (1), and a side chain, and is decomposed according to an operation of an acid.

[0033] Ra1-Ra3 express respectively the alkyl group which may have the hydrogen atom, the halogen atom, the cyano group, or the substituent independently among a general formula (1). Ra4 expresses the aralkyl radical which may have the alkyl group which may have the substituent, the aryl group which may have the substituent, or the substituent.

[0034] As a halogen atom of Ra1-Ra3, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and

iodine atom can be mentioned. The alkyl group of Ra1-Ra3 has the desirable straight chain-like alkyl group of carbon numbers 1-3, for example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, etc. can be mentioned. As a substituent which the alkyl group of Ra1-Ra3 may have, a fluorine atom etc. can be mentioned, for example.

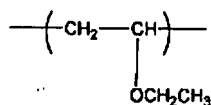
[0035] As an alkyl group of Ra4, the shape of a straight chain of 1-15 carbon numbers, the letter of branching, and an annular alkyl group can be mentioned more preferably 1-20 carbon numbers 1-30 carbon numbers. As the shape of a straight chain, and a letter alkyl group of branching, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, n-butyl, sec-butyl, a hexyl group, a 2-ethylhexyl radical, an octyl radical, etc. can be mentioned, for example. A monocycle mold is sufficient as an annular alkyl group, and a polycyclic mold is sufficient as it. As a monocycle mold, a PUCHIRU radical, a cyclo octyl radical, etc. can be mentioned, for example to a cyclo propyl group, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, and cyclo. As a polycyclic mold, an adamantyl radical, a norbornyl radical, an isoboronyl radical, a camphor nil radical, a JISHIKURO pentyl radical, alpha-PINERU radical, a tricyclo deca nil radical, the tetracyclo dodecyl, a loss TANIRU radical, etc. can be mentioned, for example. In addition, an annular alkyl group shall also contain that by which some carbon atoms which carry out the style of the ring were permuted with hetero atoms, such as an oxygen atom, a sulfur atom, and a nitrogen atom. As an aryl group of Ra4, 6-30 carbon numbers, the aryl group of 6-15 carbon numbers can be mentioned more preferably, for example, a phenyl group, a tolyl group, a dimethylphenyl radical, 2 and 4, 6-trimethyl phenyl radical, a naphthyl group, an anthryl radical, 9, 10-dimethoxy anthryl radical, etc. can be mentioned 6-20 carbon numbers preferably. As an aralkyl radical, 7-30 carbon numbers, the aralkyl radical of 7-15 carbon numbers can be mentioned more preferably, for example, benzyl, a phenethyl radical, a naphthyl methyl group, etc. can be mentioned 7-20 carbon numbers preferably. The alkyl group of Ra4 and the aralkyl radical may have -O-, -S-, -CO₂-, and -CO- on the way, respectively. As a substituent which Ra4 may have, halogen atoms, such as a fluorine atom, an alkoxy group, hydroxyl, a cyano group, etc. can be mentioned, for example. As an alkyl group of an alkoxy group, the same alkyl group as the above can be mentioned. As for the carbon combined with the oxygen atom of a general formula (1) in Ra4, it is desirable that it is the 1st class or the 2nd class carbon. It is desirable from a viewpoint of transparency to have a fluorine atom in Ra4.

[0036] Commercial vinyl ether can be used for the monomer equivalent to the repeat unit expressed with a general formula (1). moreover, the case where the monomer equivalent to the repeat unit expressed with a general formula (1) is compounded -- for example, the condensation reaction of chloro ethyl vinyl ether and various alcohol and acquisition -- easy vinyl ether and various alcohol are compoundable with the ether exchange reaction using catalysts, such as Hg and Pd.

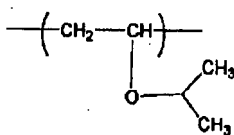
[0037] Although the example of the repeat unit expressed with a general formula (1) is given hereafter, this invention is not limited to this.

[0038]

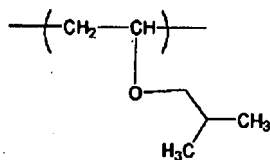
[Formula 19]



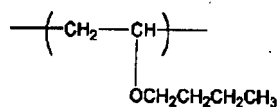
(1-1)



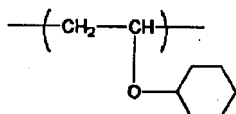
(1-2)



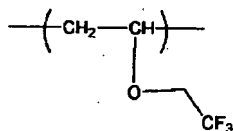
(1-3)



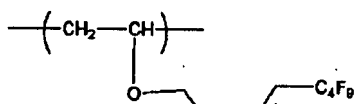
(1-4)



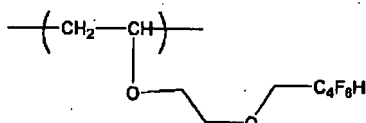
(1-5)



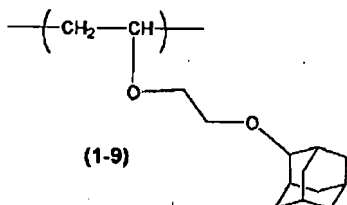
(1-6)



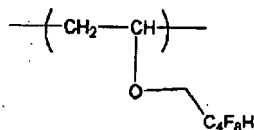
(1-7)



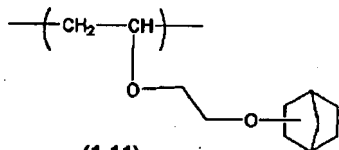
(1-8)



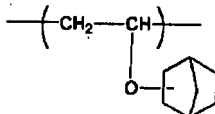
(1-9)



(1-10)



(1-11)



(1-12)

[0039] As a repeat unit which has the radical which has at least one fluorine atom in a side chain, and is decomposed according to an operation of an acid, the repeat unit expressed with said general formula (I) - (VI) can be mentioned, for example.

[0040] X expresses the radical decomposed according to an operation of an acid among (general formula I) - (VI). R3a and R4a express the radical decomposed according to an operation of an acid. Respectively, independently, although R11-R16, R21-R32, R41-R46, and R51-R56 express the alkyl group which may have the hydrogen atom, the fluorine atom, or the substituent At least 1 of R11-R16, at least 1 of R21-R32, at least 1 of R41-R46, and at least 1 of R51-R56 are fluorine atoms. R1 and R2 express a hydrogen atom, a halogen atom, a cyano group, or a trifluoromethyl radical. n expresses the integer of 1-5.

[0041] Although it is not limited if it is the radical decomposed with an acid as a radical (acidolysis nature machine) decomposed according to an operation of the acid of X, the radical shown by -C (R11a) (R12a) (R13a), -C (R14a) (R15a) (OR16a), and -CO-OC (R11a) (R12a) (R13a), for example is desirable. Although it is not limited if it is the radical decomposed with an acid as a radical (acidolysis nature machine) decomposed according to an operation of the acid of R3a and R4b, the radical shown by -C (R11a) (R12a) (R13a) and -C (R14a) (R15a) (OR16a), for example is desirable. R11 a-R13a expresses independently the aryl group which may have the aralkyl radical or substituent which may have the alkyl group which may have the substituent, the alkenyl radical which may have the substituent, and the substituent, respectively. R14a and R15a express independently the alkyl group which may have the hydrogen atom or the substituent, respectively. R16a expresses the aryl group which may have the aralkyl radical or substituent which may have the alkyl group which may have the substituent, the alkenyl radical which may have the substituent, and the substituent. Two of 2 of R11a, R12a, and R13a or R14a, R15a, and R16a may join together, and a ring may be formed.

[0042] The alkyl group in an acidolysis nature machine, the aralkyl radical, and the aryl group may have the substituent, and can mention the same thing as the alkyl group, aralkyl radical, and aryl group which were explained by Ra4 of said general formula (1). as an alkenyl radical - a substituent -- having -- **** -- usually -- 2-6 carbon numbers -- the straight chain of 2-4 carbon numbers or the alkenyl radical of branching is mentioned preferably, for example, an ethenyl radical, 2-methylethenyl radical, etc. are mentioned. As a substituent which you may have, a halogen atom, hydroxyl, an alkoxy group, a cyano group, etc. are mentioned. As a halogen atom, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, etc. are mentioned. as an alkoxy group -- usually -- 1-10 carbon numbers -- the straight chain of 1-6 carbon numbers, branching, and an annular alkoxy group are mentioned preferably. Specifically, a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, i-propoxy group, a butoxy radical, an i-butoxy radical, a t-butoxy radical, etc. are mentioned.

[0043] The solubility to an alkali developer increases according to an operation of an acid by the radical decomposed according to an operation of an acid disassembling resin (A) according to an operation of an acid, and forming hydrophilic radicals, such as hydroxyl and a carboxyl group.

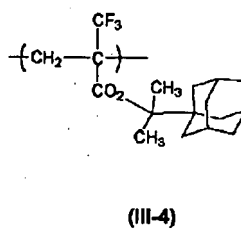
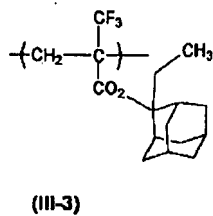
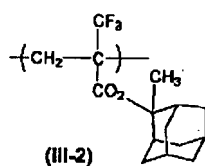
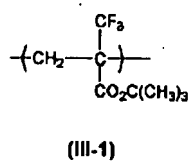
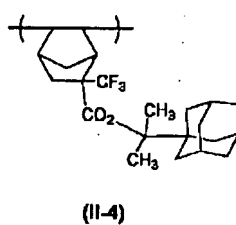
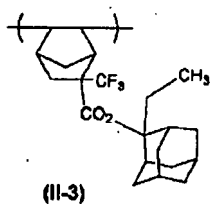
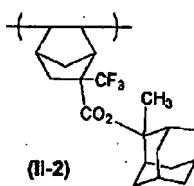
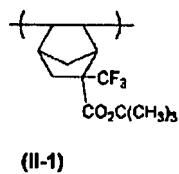
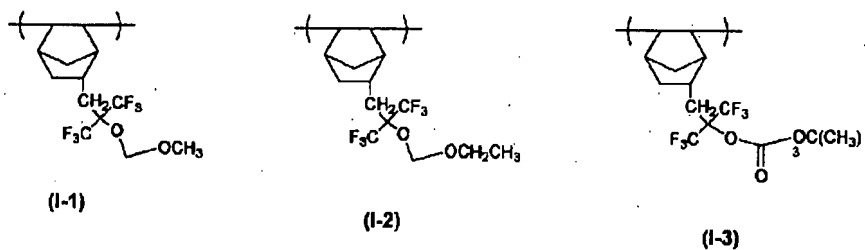
[0044] As a halogen atom of R1 and R2, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and iodine atom can be mentioned.

[0045] The thing same as an alkyl group of R11-R16, R21-R32, R41-R46, and R51-R56 as the alkyl group explained by Ra4 of said general formula (1) can be mentioned.

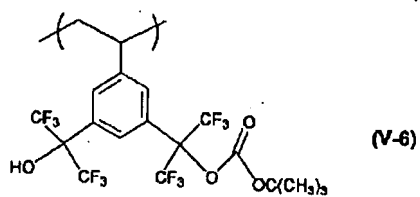
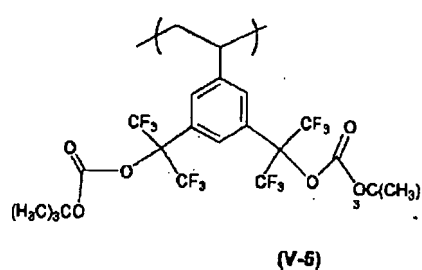
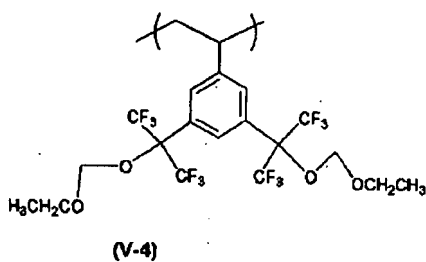
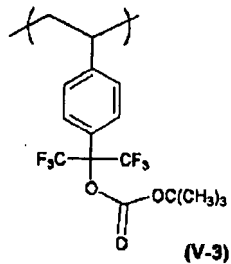
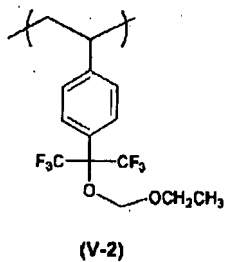
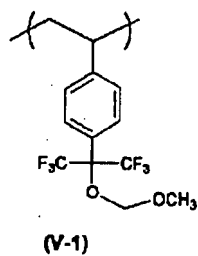
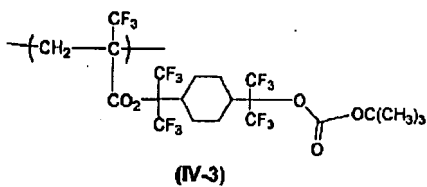
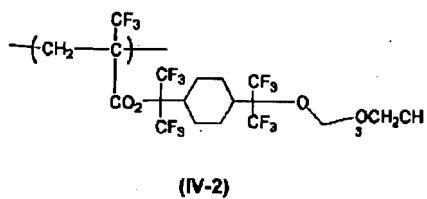
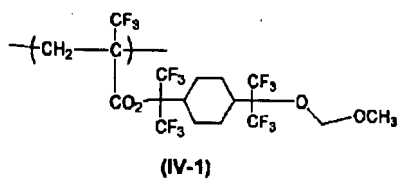
[0046] Although the example of the repeat unit expressed with general formula (I) - (VI) is given hereafter, this invention is not limited to this.

[0047]

[Formula 20]

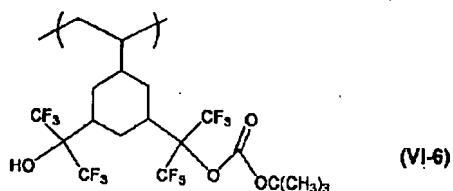
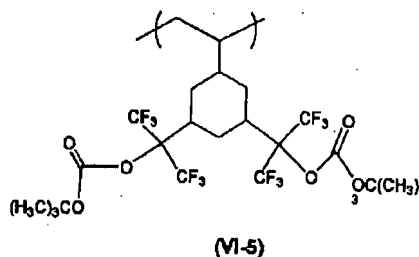
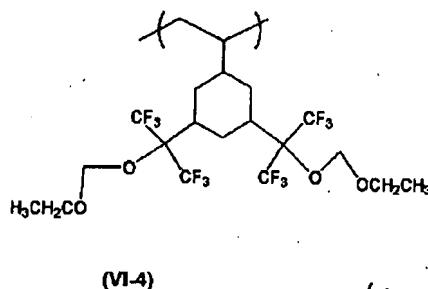
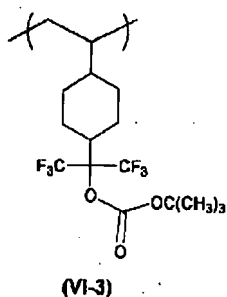
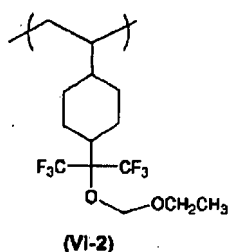
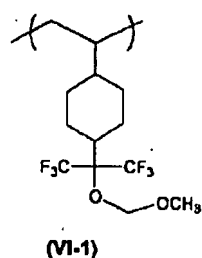


[0048]
[Formula 21]



[0049]

[Formula 22]



[0050] Resin (A) may have at least one sort of repeat units chosen from the group of said general formula (IA), (IVA), (VA), and (VIA) the repeat unit expressed further.

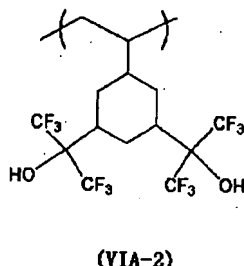
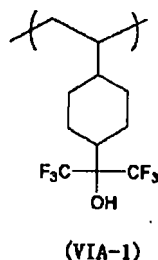
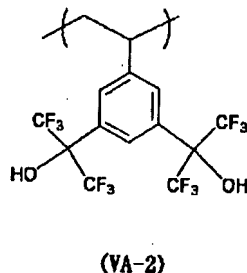
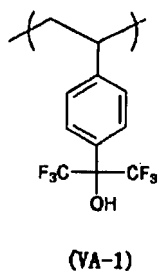
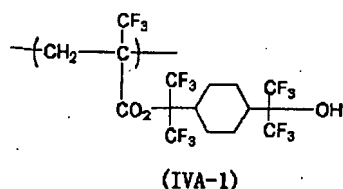
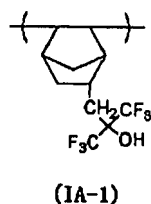
[0051] Although R11-R16, R21-R32, R41-R46, and R51-R56 express respectively the alkyl group which may have the hydrogen atom, the fluorine atom, or the substituent independently into a general formula (IA), (IVA), and (VA) (VIA) At least 1 of R11-R16, at least 1 of R21-R32, at least 1 of R41-R46, and at least 1 of R51-R56 are fluorine atoms. R1 and R2 express a hydrogen atom, a halogen atom, a cyano group, or a trifluoromethyl radical. n expresses the integer of 1-5.

[0052] A general formula (IA), (IVA), (VA) and (VIA) R11-R16 that can be set, R21-R32, R41-R46, and R51-R56 are synonymous with R11-R16 in a general formula (I), (IV), (V), and (VI), R21-R32, R41-R46, and R51-R56. A general formula (VA), and (VIA) R1 and R2 which can be set are synonymous with R1 and R2 in a general formula (V) and (VI).

[0053] Although the example of the repeat unit expressed with a general formula (IA), (IVA), (VA), and (VIA) is given hereafter, this invention is not limited to this.

[0054]

[Formula 23]



[0055] Resin (A) may carry out copolymerization of the polymerization nature monomer of further others in addition to the above repeat units.

[0056] What is shown below is contained as a copolymerization monomer which can be used. For example, it is the compound which has one addition polymerization nature unsaturated bond chosen from acrylic ester other than the above, acrylamides, methacrylic ester, methacrylamide, an allyl compound, vinyl ether, vinyl ester, styrene, and crotonic-acid ester.

[0057] the content of the repeat unit expressed with a general formula (1) -- the inside of resin (A) -- setting -- general -- 1 - 95-mol % -- desirable -- 3 - 80-mol % -- it is used in [5 - 75 mol] % still more preferably. the content of the repeat unit which has the radical which has at least one fluorine atom in a side chain, and is decomposed according to an operation of an acid -- the inside of resin (A) -- setting -- general -- 3 - 90-mol % -- desirable -- 5 - 80-mol % -- it is used in [8 - 70 mol] % still more preferably. the content of a general formula (IA), (IVA), (VA), or (VIA) the repeat unit expressed -- the inside of resin (A) -- setting -- general -- 0 - 80-mol % - - desirable -- 3 - 70-mol % -- it is used in [5 - 60 mol] % still more preferably.

[0058] The above-mentioned repeat unit may be respectively used by one sort, and plurality may be mixed and used for it. The desirable molecular weight of resin (A) is 1,000-200,000 in a mass average, and is used in 3,000-200,000 still more preferably. It is 50,000 from 3,000 most preferably. molecular weight distribution (degree-of-dispersion Mw/Mn) -- 1-10 -- it is -- desirable -- 1-3 -- the thing of the range of 1-2 is used still more preferably. It is 1-1.7 most

preferably. The smaller thing of molecular weight distribution is excellent in spreading nature, sensibility, and contrast. In this invention, it is desirable that molecular weight is [the rate of 1000 or less resin] below 20 mass %, and it is below 10 mass % still more preferably below 15 mass % more preferably. Moreover, below 10 mass % of the rate of the residual monomer in resin (A) is desirable, and it is below 5 mass % still more preferably below 7 mass % more preferably.

[0059] the addition of resin (A) -- criteria [total solids / of a constituent] -- carrying out -- general -- 50 - 99.5 mass % -- desirable -- 60 - 98 mass % -- it is used in the range of 65 - 95 mass % still more preferably.

[0060] Resin (A) is compoundable according to a conventional method (for example, radical polymerization). For example, as the general composition approach, are a package or a monomer kind is taught to a reaction container in the middle of a reaction. The need is accepted in this. A reaction solvent, for example, a tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, Ether, such as diisopropyl ether, and the ketones like a methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone Like an ester solvent like ethyl acetate, and the further below-mentioned propylene-glycol-monomethyl-ether acetate After making it dissolve in the solvent in which various monomers may be dissolved and considering as homogeneity, a polymerization is made to start using the radical initiators (an azo initiator, peroxide, etc.) of heating and marketing if needed under inert gas ambient atmospheres, such as nitrogen and an argon. An initiator is added by an addition or division by request, after reaction termination, it supplies to a solvent and desired polymers are collected by approaches, such as fine particles or solid recovery. The concentration of a reaction is more than 20 mass %, and is more than 40 mass % still more preferably more than 30 mass % preferably. Reaction temperature is 10 degrees C - 150 degrees C, and is 50-100 degrees C still more preferably 30 degrees C - 120 degrees C preferably. In addition, it is suitably compoundable with the case where anionic polymerization is used depending on a monomer. The polymerization method is indicated by the edited by Chemical Society of Japan "the experimental science lecture 28 and macromolecule composition" (Maruzen) and the edited by Chemical Society of Japan "the new experimental science lecture 19 and polymer chemistry" (Maruzen). In addition, in the case of a radical polymerization, it may be able to compound more suitably [direction] having sealed the reaction container and having carried out on pressurization conditions. Moreover, it is suitably compoundable with the case where a polymerization is carried out using transition metal catalysts, such as palladium, depending on a monomer.

[0061] The little thing of metal components, such as Na, K, calcium, Fe, Mg, etc. which are contained in resin (A), is desirable. As for the metal kind content contained in resin, it is desirable that they are 300 or less ppb each, and, specifically, 200 or less ppb is 100 or less ppb still more preferably more preferably.

[0062] As for the acid number of resin (A), it is desirable that it is 0.05×10^{-3} - 6.0×10^{-3} mol/g. It is 0.2×10^{-3} - 4.4×10^{-3} mol/g especially preferably more preferably 0.1×10^{-3} to 5.0×10^{-3} mol/g.

[0063] [2] Contain an activity beam of light or a radiation, and the compound that generates an acid according to an operation of F2 excimer-laser light especially in the positive-resist

constituent of compound this invention which generates an acid according to an operation of an activity beam of light or a radiation.

[0064] It can choose from what is used as a compound (photo-oxide generating agent) which generally disassembles the compound which generates an acid according to an operation of an activity beam of light or a radiation, and generates an acid according to an operation of an activity beam of light or a radiation. That is, the compounds which generate an acid by a well-known light (400-200nm ultraviolet rays, far ultraviolet rays, especially preferably g line, h line, i line, KrF excimer laser light) currently used for the photoinitiator of optical cationic polymerization, the photoinitiator of an optical radical polymerization, the optical decolorizing agent of coloring matter, optical alterant, or a micro resist, ArF excimer laser light, F2 excimer-laser light, the electron ray, the X-ray, the molecular beam, or the ion beam, and those mixture can be used, choosing them suitably.

[0065] as such a compound -- for example -- S.I.Schlesinger, *Photogr.Sci.Eng.*, 18, and 387 (1974) -- Diazonium salt given in T.S.Bal et al, *Polymer*, 21, 423 (1980), etc., U.S. Pat. No. 4,069,055, said 4,069,056 numbers, ** Re No. 27,992, Ammonium salt given in JP,3-140140,A etc., D.C.Necker et al, *Macromolecules*, 17, 2468 (1984), C.S.Wen et al, *Teh, Proc.Conf.Rad.Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988), Phosphonium salt given in U.S. Pat. No. 4,069,055, said 4,069,056 numbers, etc., J.V.Crivello et al, *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977), *Chem.& Eng.News*, Nov.28, p31 (1988), The Europe patent No. 104,143, said 339,049 numbers, 410,201, Iodonium salt given in JP,2-150848,A, JP,2-296514,A, etc., J.V.Crivello et al, *Polymer J.* 17, 73 (1985), J.V.Crivello et al., *J.Org.Chem.*, 43, 3055 (1978), W.R.Watt et al, *J.Polymer Sci., PolymerChem.Ed.*, 22, 1789 (1984), J.V.Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279 (1985), J.V.Crivello et al, *Macromolecules*, 14 (5), 1141 (1981), J.V.Crivello et al, *J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed.*, 17, 2877 (1979), The Europe patent No. 370,693, said 161,811 numbers, said 410,201 numbers, said -- No. 339,049 -- said -- No. 233,567 -- said -- No. 297,443 -- said -- No. 297,442 U.S. Pat. No. 4,933,377, said 3,902,114 numbers, said 4,760,013 numbers, Said 4,734,444 numbers, said 2,833,827 numbers, the Germany patent No. 2,904,626, Sulfonium salt given in said 3,604,580 numbers, said 3,604,581 numbers, etc., J.V.Crivello et al, *Macromolecules*, 10 (6), A seleno NIUMU salt given in 1307 (1977), J.V.Crivello et al, *J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed.*, 17, 1047 (1979), etc., Onium salt, such as arsonium salt given in C.S.Wen et al, *Teh, Proc.Conf.Rad.Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988), etc., U.S. Pat. No. 3,905,815, JP,46-4605,B, JP,48-36281,A, JP,55-32070,A, JP,60-239736,A, JP,61-169835,A, JP,61-169837,A, JP,62-58241,A, JP,62-212401,A, An organic halogenated compound given in JP,63-70243,A, JP,63-298339,A, etc., K.Meier et al, *J.Rad.Curing*, 13 (4), 26 (1986), T.P.Gill et al, *Inorg.Chem.*, 19, 3007 (1980), D.Astruc, *Acc.Chem.Res.*, 19 (12), An organic metal / organic halogenide given in 377 (1896), JP,2-161445,A, etc., S.Hayase et al, *J.Polymer Sci.*, 25,753 (1987), E. Reichmanis et al, *J.PolymerSci., Polymer Chem.Ed.*, 23, 1 (1985), Q.Q.Zhu et al, *J.Photochem.*, 36, 85, 39, 317 (1987), B.Amit et al, *Tetrahedron Lett.*, (24) 2205 (1973), D.H.R.Barton et al, *J.Chem Soc.*, 3571 (1965), P.M.Collins et al, *J.Chem.Soc.*, Perkin I, 1695 (1975), M.Rudinstein et al and *Tetrahedron Lett.*, (17), 1445 (1975), J.W.Walker et al, *J.Am.Chem.Soc.*, 110, 7170 (1988), S.C.Busman et al, *J.Imaging Technol.*, 11 (4), 191 (1985), H.M.Houlihan et al,

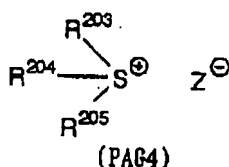
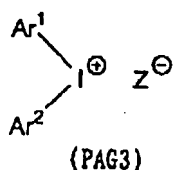
Macromolecules, 21, 2001 (1988), P.M.Collins et al, J.Chem.Soc., Chem.Comm., 532 (1972), S.Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799 (1985), E.Reichmanis et al, J.Electrochem.Soc., Solid State Sci.Technol., 130 (6), F.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001 (1988), the Europe patent 0290th and No. 750 -- said -- No. 046 or 083 -- said -- No. 156 or 535 Said 271,851 numbers, said 0,388,343 numbers, U.S. Pat. No. 3,901,710, The photo-oxide generating agent which has O-nitrobenzyl mold protective group of a publication in said 4,181,531 numbers, JP,60-198538,A, JP,53-133022,A, etc., M. TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35 (8), G.Berneret al, J.Rad.Curing, 13 (4), W.J.Mijs et al, Coating Technol., 55 (697), 45 (1983), Akzo, H.Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37 (3), the Europe patent 0199th and No. 672 -- said -- No. 84515 -- said -- No. 044 or 115 said -- No. 618,564 -- said -- No. 0101 or 122 and U.S. Pat. No. 4,371,605 -- said -- 4,431,774 a number, JP,64-18143,A, and JP,2-245756,A -- The disulfon compound of a publication etc. can be mentioned to a compound which photodissociates and generates a sulfonic acid, JP,61-166544,A, etc. which are represented by imino sulfonate given in JP,3-140109,A etc.

[0066] In this invention, it is desirable to use the compound which generates an organic sulfonic acid according to an operation of an activity (B1) beam of light or a radiation as a compound which generates an acid according to an operation of (B) activity beam of light or a radiation. In this invention, it is desirable to use the compound which generates the organic sulfonic acid which has at least one fluorine atom according to an operation of an activity (B1) beam of light or a radiation as a compound which generates an organic sulfonic acid according to an operation of an activity beam of light or a radiation, and one or more sorts of compounds which generate the organic sulfonic acid which does not have a fluorine atom according to an operation of an activity beam of light or a radiation, respectively. moreover, the compound which generates an organic sulfonic acid in this invention according to an operation of an activity (B1) beam of light or a radiation as a compound which generates an acid according to an operation of (B) activity beam of light or a radiation -- in addition, it is desirable to use further the compound which generates a carboxylic acid according to an operation of (B-2) activity beam of light or a radiation. The compound which generates the carboxylic acid which has at least one fluorine atom according to an operation of an activity beam of light or a radiation as a compound which generates a carboxylic acid according to an operation of an activity beam of light or a radiation, and the compound which generates the carboxylic acid which does not have a fluorine atom according to an operation of an activity beam of light or a radiation can be mentioned.

[0067] [a] As a compound which generates the organic sulfonic acid which has at least one fluorine atom according to an operation of the compound activity beam of light or radiation which generates the organic sulfonic acid which has at least one fluorine atom according to an operation of an activity beam of light or a radiation, the iodonium salt expressed with the following general formula (PAG3) or the sulfonium salt expressed with a general formula (PAG4) can be mentioned, for example.

[0068]

[Formula 24]



[0069] Ar1 and Ar2 show respectively the aryl group which is not permuted [a permutation or] independently among a formula. R203, R204, and R205 show respectively the alkyl group which is not permuted [a permutation or] and an aryl group independently. Z- shows the sulfonic-acid anion which has at least one fluorine atom. Moreover, two, and Ar1 and Ar2 of R203, R204, and R205 may be combined through each single bond or substituent.

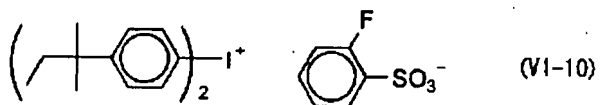
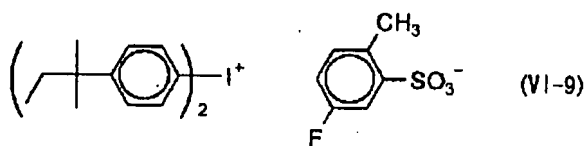
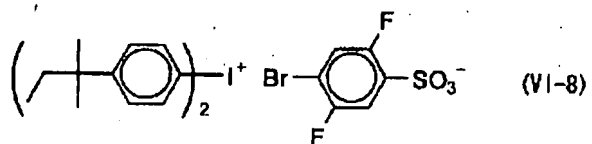
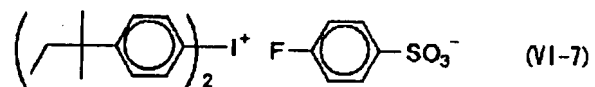
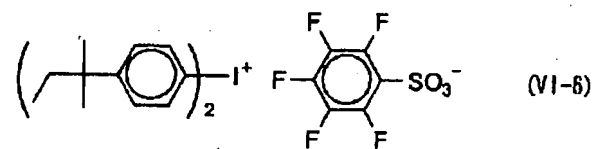
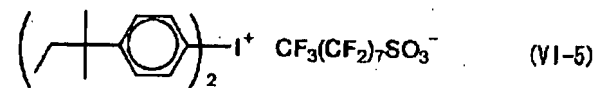
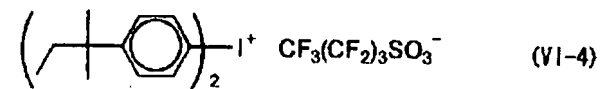
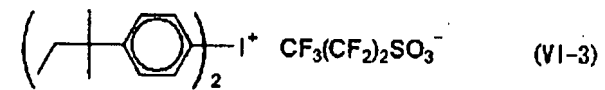
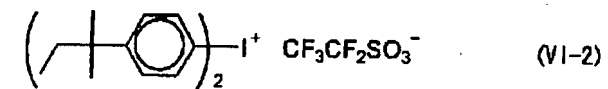
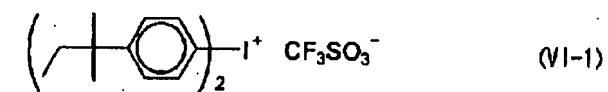
[0070] As an aryl group as Ar1, Ar2, R203, R204, and R205, it is the alkyl group of carbon numbers 1-8 preferably [it is desirable and] as the aryl group of carbon numbers 6-14, and an alkyl group. As a desirable substituent, to an aryl group, it is the alkoxy group of carbon numbers 1-8, the alkyl group of carbon numbers 1-8, the alkoxy carbonyl group of carbon numbers 2-9, the alkyl carbonylamino radical of carbon numbers 2-9, a nitro group, a carboxyl group, a hydroxy group, a halogen atom, and a phenylthio radical, and the alkoxy group of carbon numbers 1-8, the aryl group of carbon numbers 5-14, the aryl carbonyl group of carbon numbers 6-15, a carboxyl group, and a halogen atom can be mentioned to an alkyl group.

[0071] As a sulfonic-acid anion of Z-, the aliphatic hydrocarbon of the carbon numbers 1-20 which have at least one fluorine atom, and the aromatic hydrocarbon of carbon numbers 5-20 can be mentioned preferably. These may have the substituent and can mention as a substituent the alkoxy group in which carbon numbers 1-10 may be carrying out the fluorine permutation, the alkoxy carbonyl group in which carbon numbers 2-11 may be carrying out the fluorine permutation, a phenylamino radical, a phenylcarbonyl radical, a halogen atom, and hydroxyl, for example. To aromatic hydrocarbon, the alkyl group of carbon numbers 1-15 can be mentioned further.

[0072] Although an example is given to below, it is not limited to these.

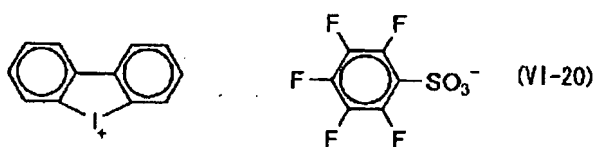
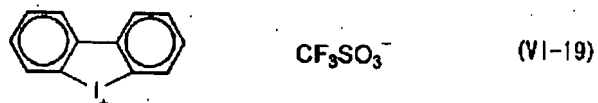
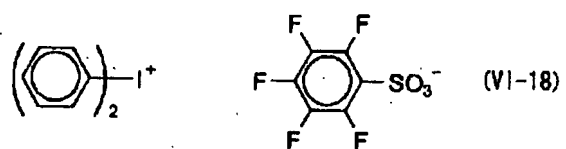
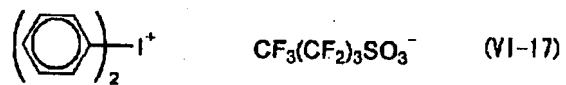
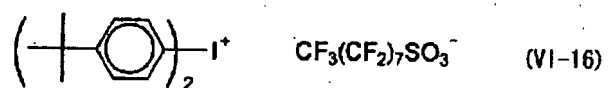
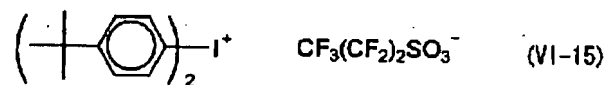
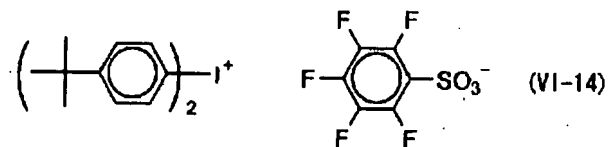
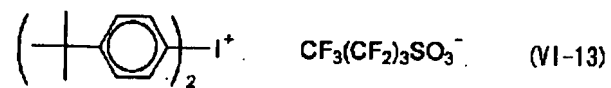
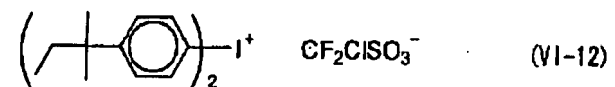
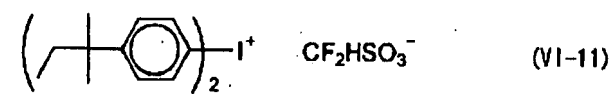
[0073]

[Formula 25]



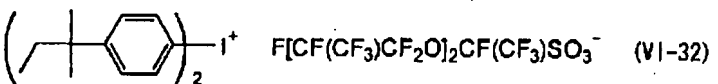
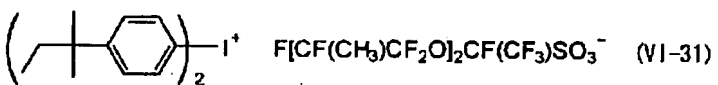
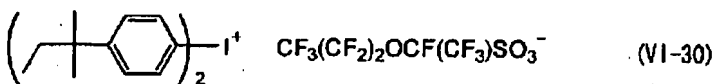
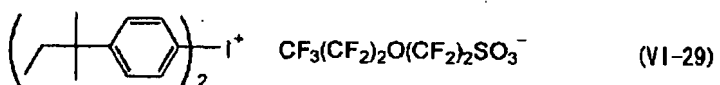
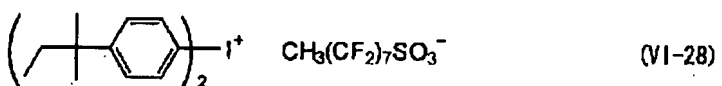
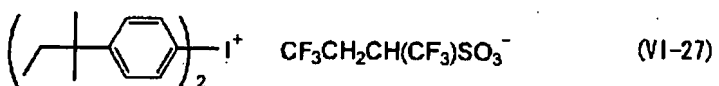
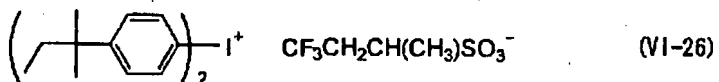
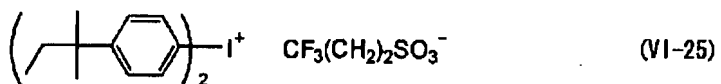
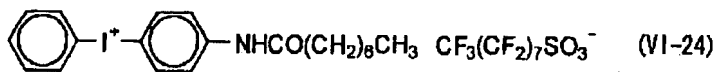
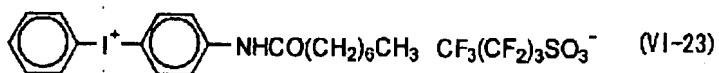
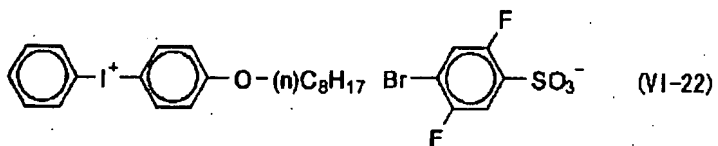
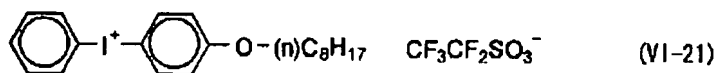
[0074]

[Formula 26]



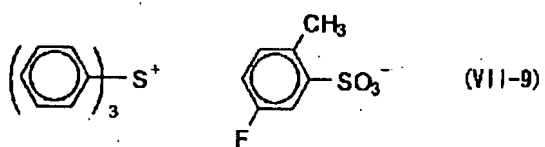
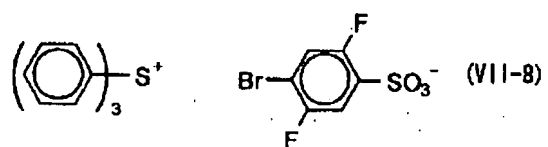
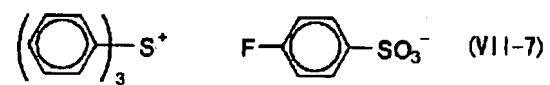
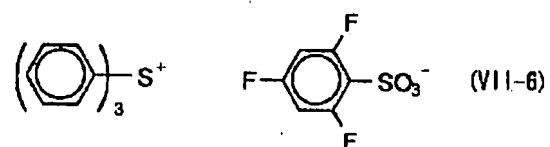
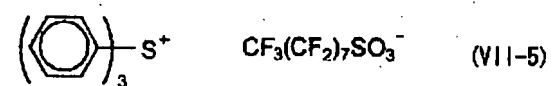
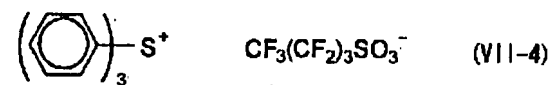
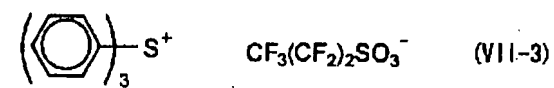
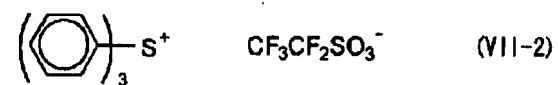
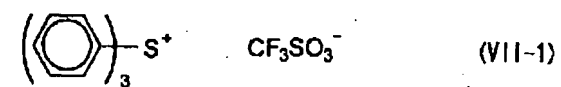
[0075]

[Formula 27]



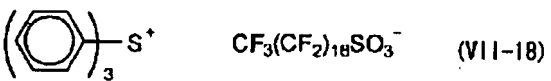
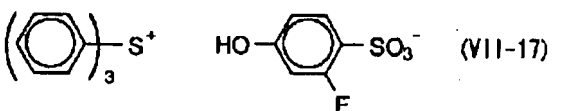
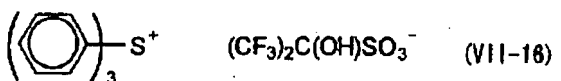
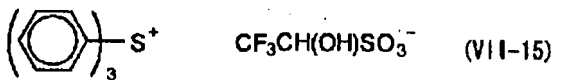
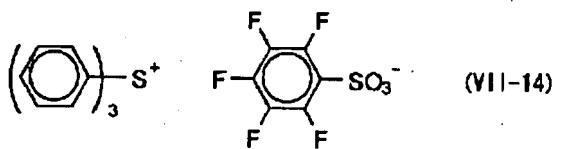
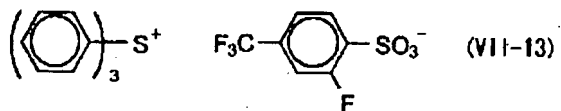
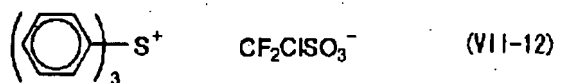
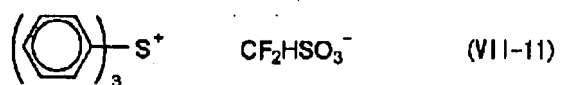
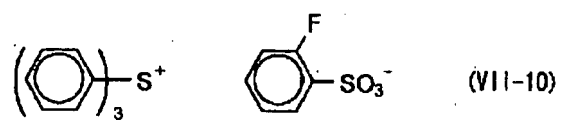
[0076]

[Formula 28]



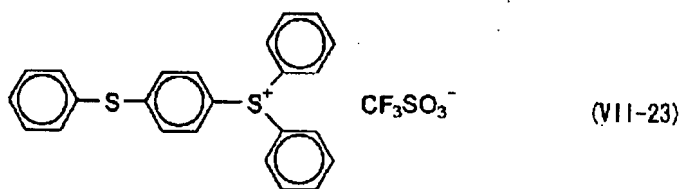
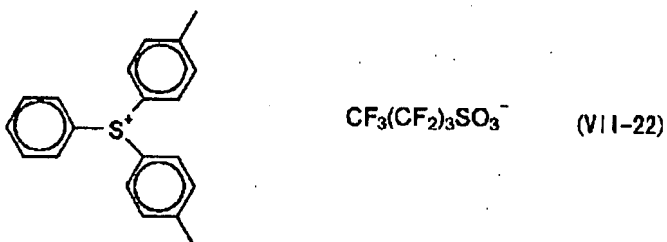
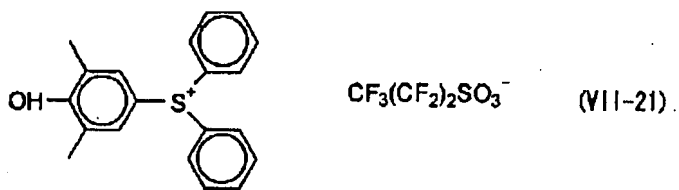
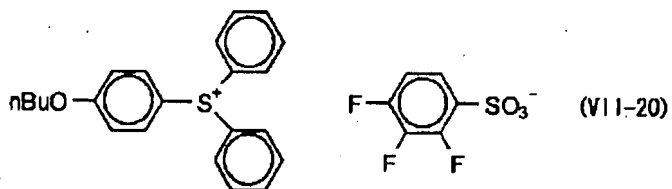
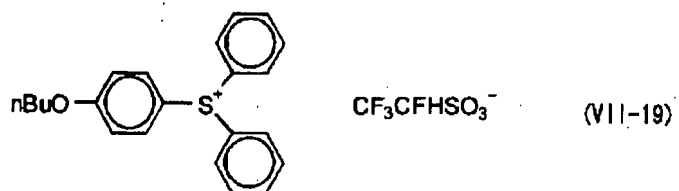
[0077]

[Formula 29]

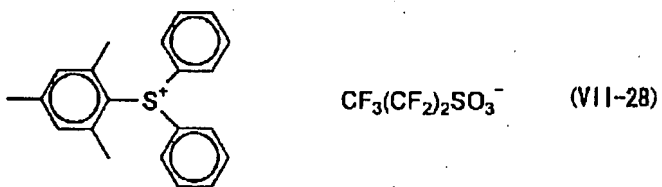
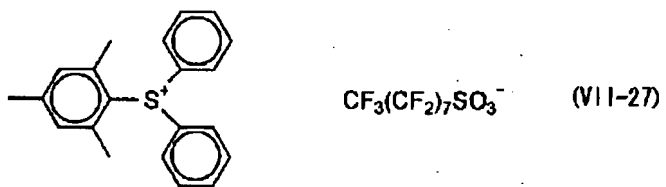
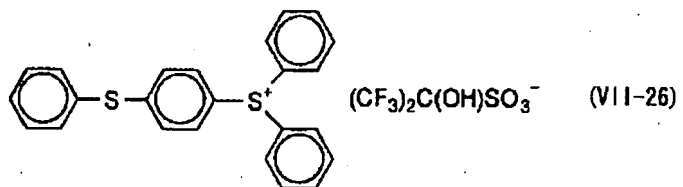
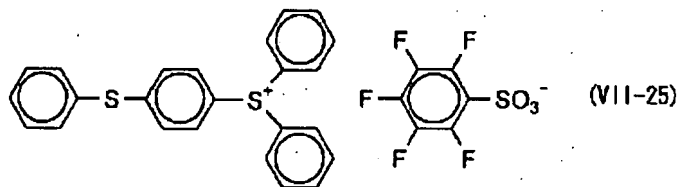
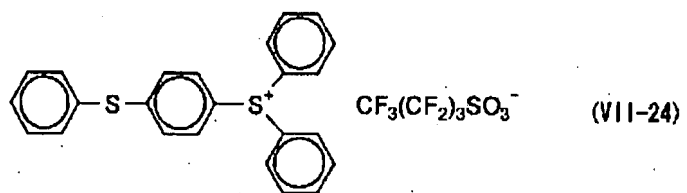


[0078]

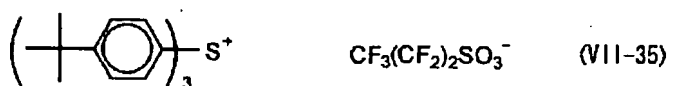
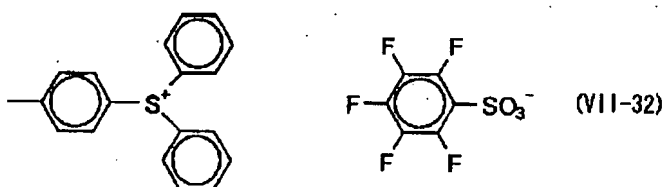
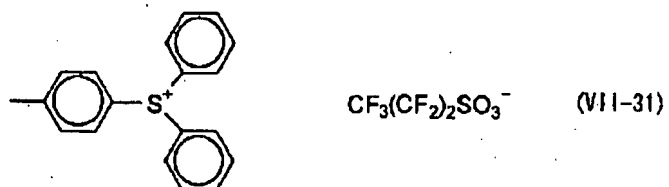
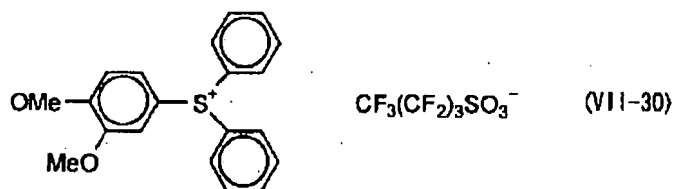
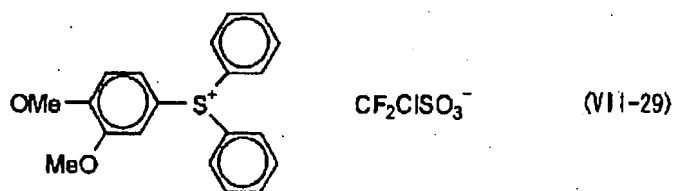
[Formula 30]



[0079]
[Formula 31]

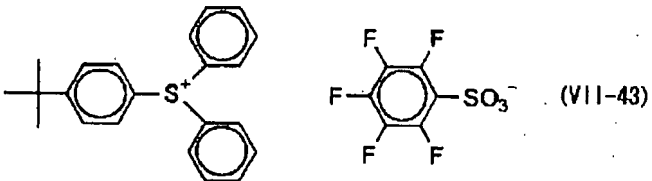
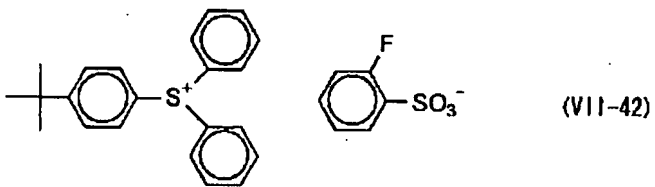
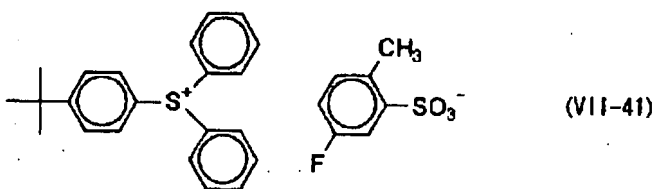
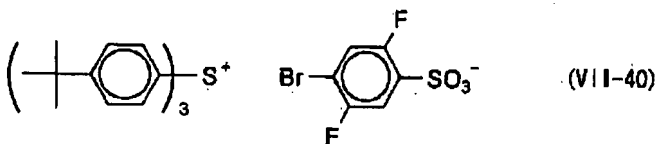
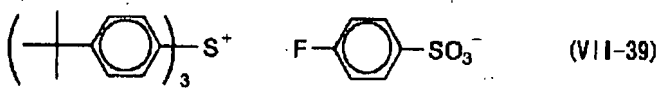
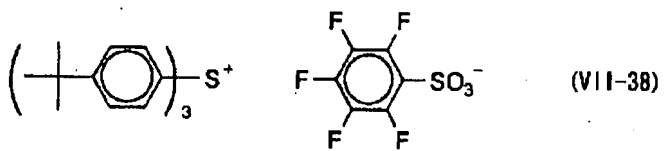
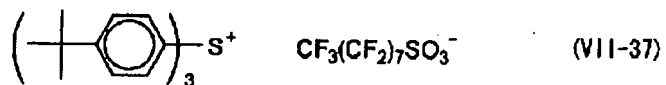
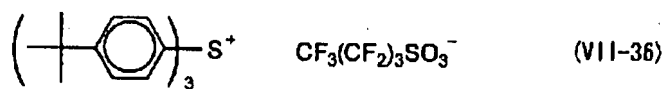


[0080]
[Formula 32]



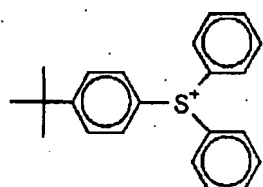
[0081]

[Formula 33]

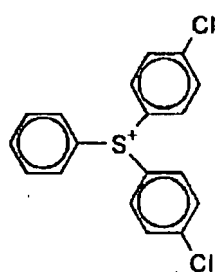


[0082]

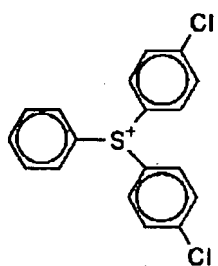
[Formula 34]



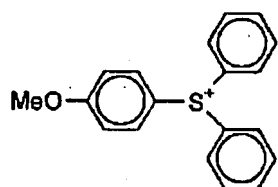
$\text{CF}_2\text{ClSO}_3^-$ (VII-44)



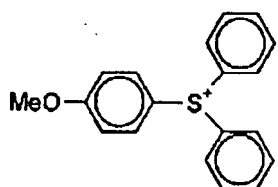
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$ (VII-45)



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ (VII-46)



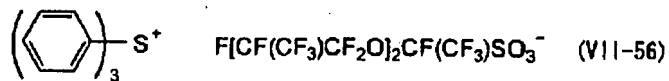
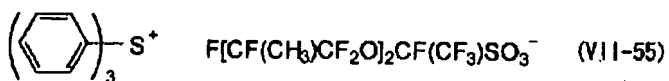
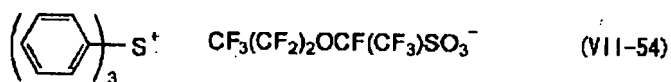
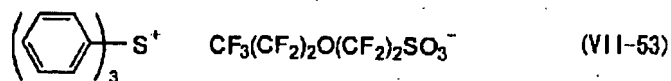
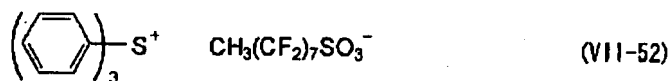
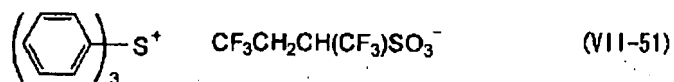
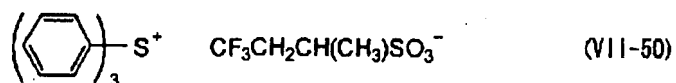
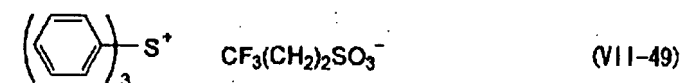
$\text{F}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SO}_3^-$ (VII-47)



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3^-$ (VII-48)

[0083]

[Formula 35]

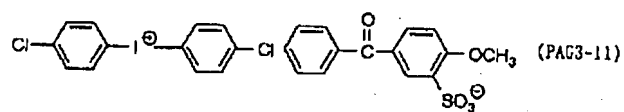
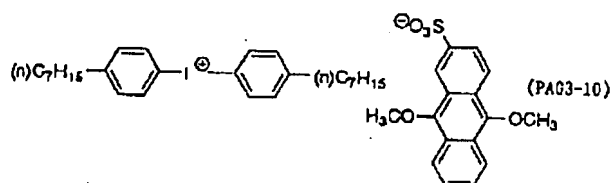
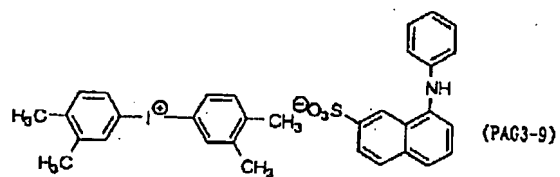
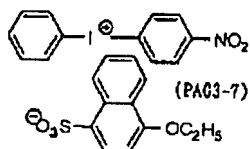
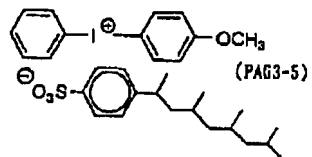
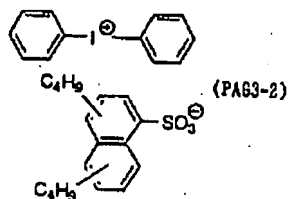
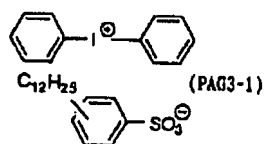


[0084] [b] As a compound which generates the organic sulfonic acid which does not have a fluorine according to an operation of the compound activity beam of light or radiation which generates the organic sulfonic acid which does not have a fluorine according to an operation of an activity beam of light or a radiation, the iodonium salt and sulfonium salt which are a previous general formula (PAG3) and (PAG4) the sulfonic-acid anion in which it sets and Z- does not have a fluorine atom can be mentioned.

[0085] Although the compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

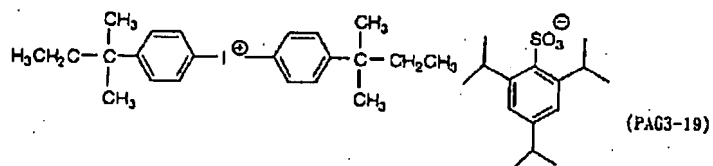
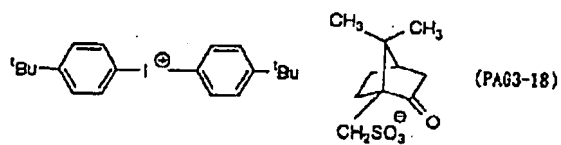
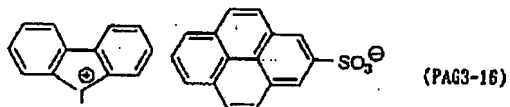
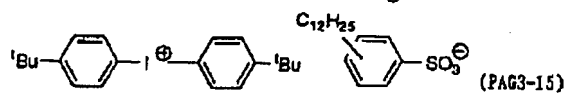
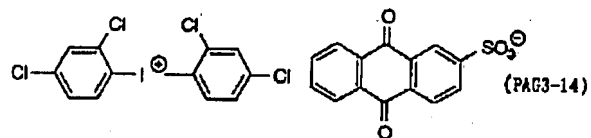
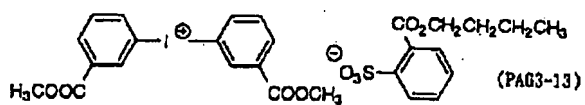
[0086]

[Formula 36]



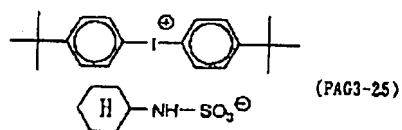
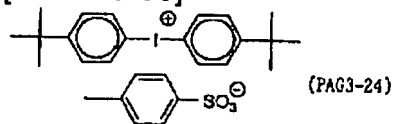
[0087]

[Formula 37]



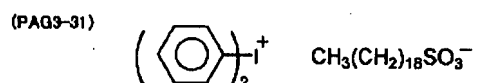
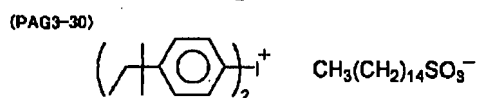
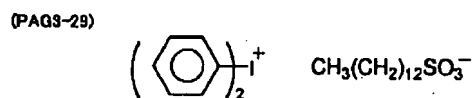
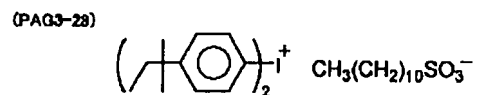
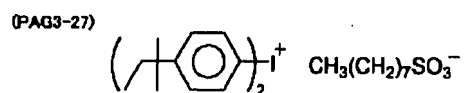
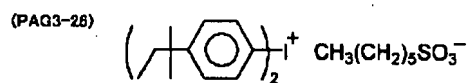
[0088]

[Formula 38]



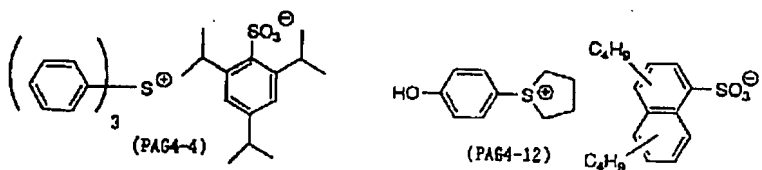
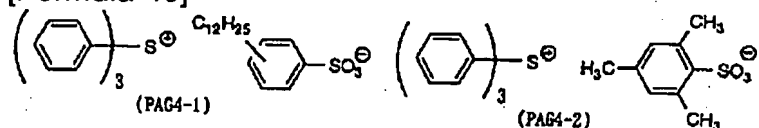
[0089]

[Formula 39]



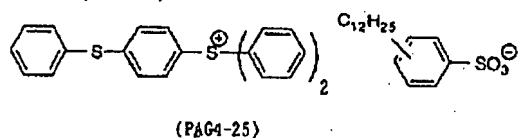
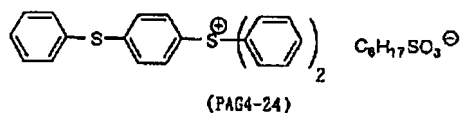
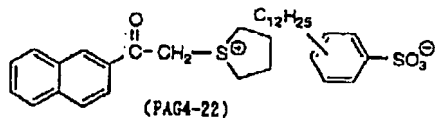
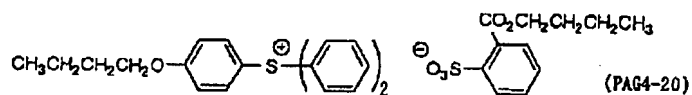
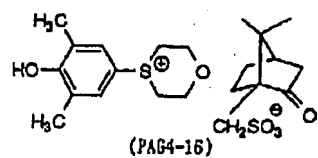
[0090]

[Formula 40]



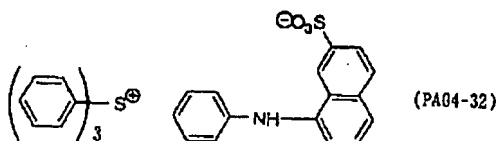
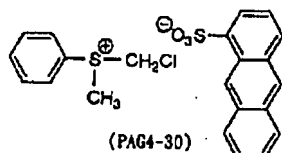
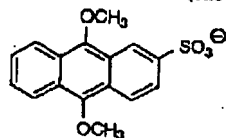
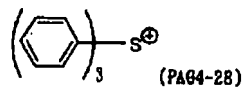
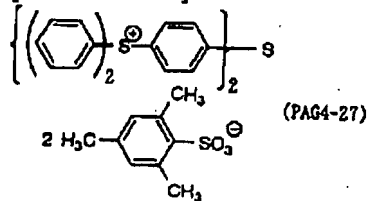
[0091]

[Formula 41]



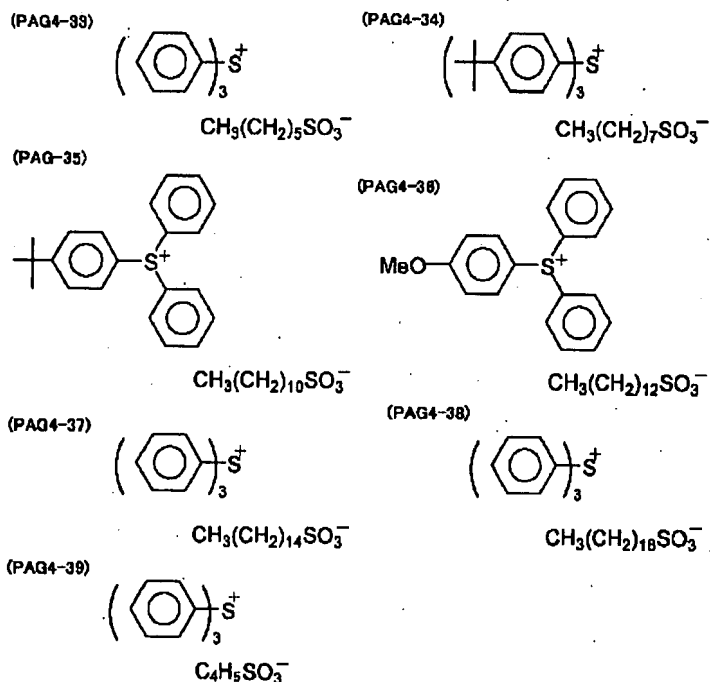
[0092]

[Formula 42]



[0093]

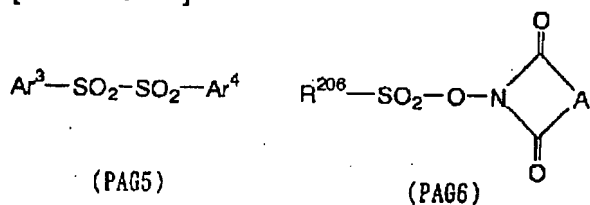
[Formula 43]



[0094] Moreover, the imino sulfonate derivative expressed with the disulfon derivative or general formula (PAG6) expressed with the following general formula (PAG5) as a compound which generates the organic sulfonic acid which does not have a fluorine according to an operation of an activity beam of light or a radiation can be mentioned.

[0095]

[Formula 44]

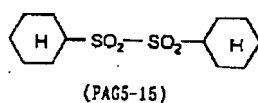
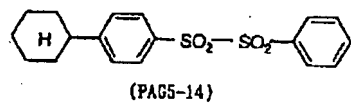
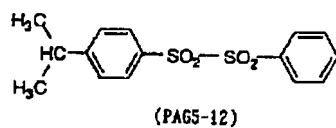
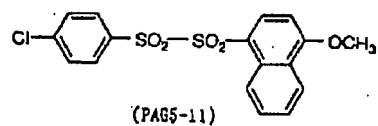
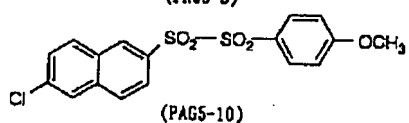
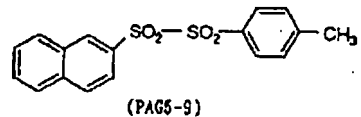
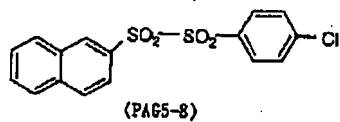
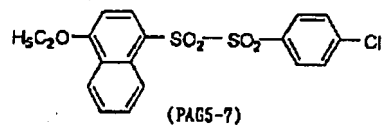
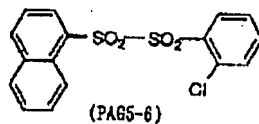
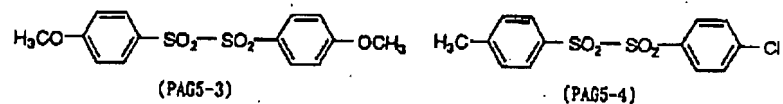
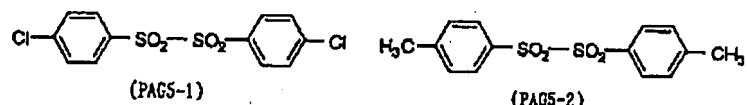


[0096] Ar3 and Ar4 show respectively the aryl group which is not permuted [a permutation or] independently among a formula. R206 shows the alkyl group which is not permuted [a permutation or] and an aryl group. A shows the alkylene group which is not permuted [a permutation or], an alkenylene group, and an arylene radical.

[0097] Although the compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

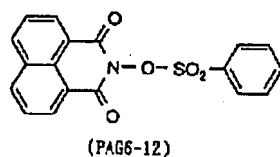
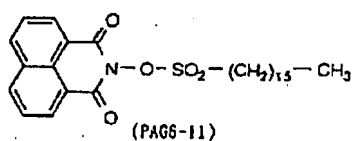
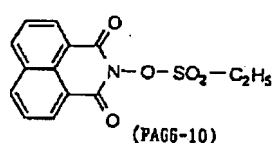
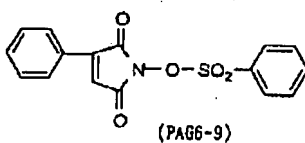
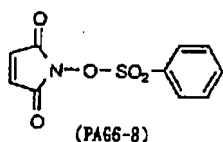
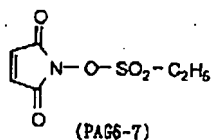
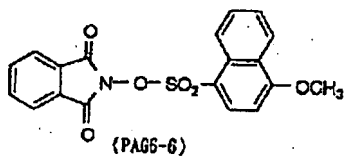
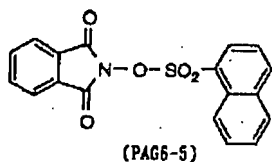
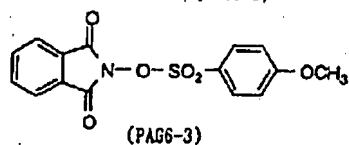
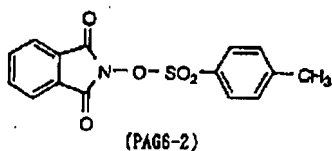
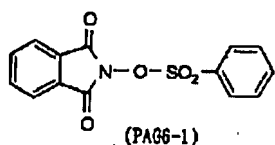
[0098]

[Formula 45]



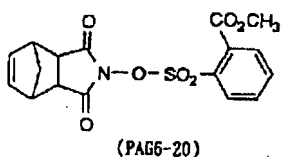
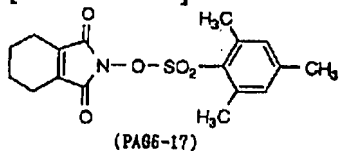
[0099]

[Formula 46]



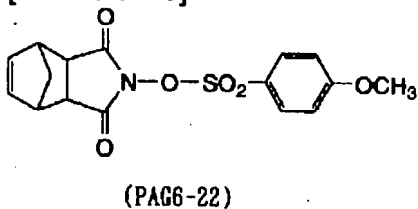
[0100]

[Formula 47]



[0101]

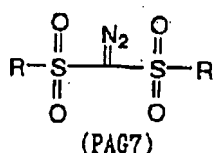
[Formula 48]



[0102] Moreover, the diazo disulfon derivative expressed with the following general formula (PAG7) can be mentioned as a compound which generates the organic sulfonic acid which does not have a fluorine according to an operation of an activity beam of light or a radiation.

[0103]

[Formula 49]

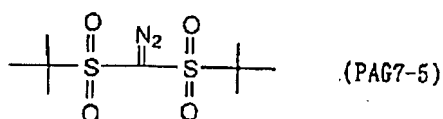
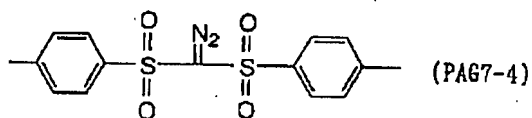
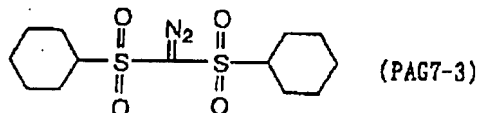
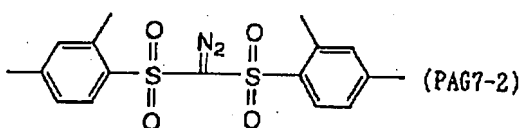
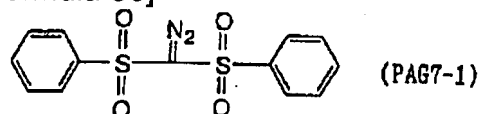


[0104] R expresses among a formula a straight chain, branching, an annular alkyl group, or the aryl group that may be permuted.

[0105] Although the compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

[0106]

[Formula 50]



[0107] The compound explained by the above [a] and [b] can make an aromatic compound able to react using a periodate, and can compound the obtained iodonium salt by carrying out salt exchange to a corresponding sulfonic acid. Moreover, the phenyl sulfoxide which is not permuted [aryl Grignard reagents such as aryl magnesium bromide, a permutation, or] is made to react, and the obtained triarylsulfonium halide can be compounded by the approach of carrying out salt exchange with a corresponding sulfonic acid. Moreover, condensation, the approach of carrying out salt exchange, a diaryl iodonium salt, and a diaryl sulfide are [the phenyl sulfoxide which is not permuted / a permutation or / and a corresponding aromatic compound] compoundable by condensation, the approach of carrying out salt exchange, etc. using catalysts, such as copper acetate, using acid catalysts, such as methansulfonic acid / diphosphorus pentaoxide, or an aluminum chloride. Once leading salt exchange to a halide salt, it can carry out salt exchange also of also using the approach of using silver reagents, such as a silver oxide, and changing into a sulfonate, or ion exchange resin. Moreover, the sulfonic acid or sulfonate used for salt exchange can be obtained by hydrolysis of commercial

sulfonic-acid halide etc., using a commercial thing.

[0108] [c] the compound which generates the carboxylic acid which has at least one fluorine atom according to an operation of an activity beam of light or a radiation -- the aromatic carboxylic acid which has the aliphatic carboxylic acid and at least one fluorine atom which have at least one fluorine atom as a carboxylic acid which has one fluorine atom even if few can be mentioned. As aliphatic carboxylic acid which has at least one fluorine atom, the fluorine permutation object of aliphatic carboxylic acid, such as an acetic acid, a propionic acid, n-butanoic acid, an isobutyric acid, valerianic acid, trimethylacetic acid, a caproic acid, oenanthic acid, a caprylic acid, pelargonic acid, a capric acid, a lauryl acid, a myristic acid, a palmitic acid, stearic acid, undecanoic acid, dodecanoic acid, and a tridecanoic acid, is mentioned. These may have hydroxyl, the alkoxy group, and the halogen atom as a substituent. Moreover, what contains connection radicals, such as an oxygen atom, a sulfur atom, a carbonyl group, a carboxyl group, and a sulfonyl group, in the aliphatic series chain is desirable.

[0109] What is expressed with the following general formula as desirable aliphatic carboxylic acid by which the fluorine permutation was carried out can be mentioned.

L expresses a hydrogen atom or a fluorine atom among an $L-(CH_2)_p(CF_2)_q(CH_2)_r-COOH$ general formula. p and r express the integer of 0-15, and q expresses the integer of 1-15 independently respectively. The hydrogen atom or fluorine atom of an alkyl chain in this general formula may be permuted by the alkyl group (preferably carbon numbers 1-5) which may be permuted by the fluorine atom, the alkoxy group (preferably carbon numbers 1-5) which may be permuted by the fluorine atom, or hydroxyl. It is desirable that the carbon number is the fluorine permutation object of 2-20, and the saturation aliphatic carboxylic acid that is 4-20 more preferably preferably as aliphatic carboxylic acid by which the fluorine permutation was carried out [above-mentioned]. By making this carbon number into four or more pieces, the diffusibility of the carboxylic-acid resolvability to generate falls and the line breadth change by the passage of time from exposure to afterbaking can be controlled more. Especially, the fluorine permutation object of the straight chain of 4-18 carbon numbers or branching saturation aliphatic carboxylic acid is desirable.

[0110] As aromatic carboxylic acid which has at least one fluorine atom, it is desirable that carbon numbers are 7-20, and the fluorine permutation object of the aromatic carboxylic acid which is 7-15 more preferably and is 7-11 still more preferably. Specifically, the fluorine permutation object of aromatic carboxylic acid, such as a benzoic acid, a permutation benzoic acid, a naphthoic acid, a permutation naphthoic acid, an anthracene carboxylic acid, and a permutation anthracene carboxylic acid (it is here and an alkyl group, an alkoxy group, hydroxyl, a halogen atom, an aryl group, an acyl group, an acyloxy radical, a nitro group, an alkylthio group, and an arylthio radical are mentioned as a substituent), is mentioned. Especially, the fluorine permutation object of a benzoic acid and a permutation benzoic acid is desirable.

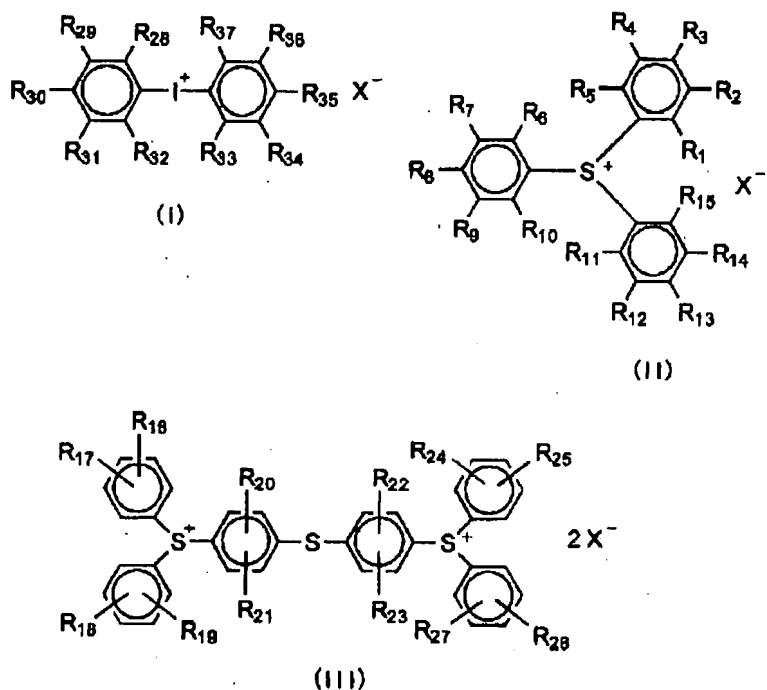
[0111] The carboxylic acid of the aliphatic series permuted by these fluorines atom or aromatic series is a carboxylic acid (perfluoro saturation aliphatic carboxylic acid or perfluoro aromatic carboxylic acid) of the aliphatic series by which one or more of the hydrogen atom which exists

in frames other than a carboxyl group were permuted by the fluorine atom, and all the hydrogen atoms that exist in frames other than a carboxyl group preferably especially were permuted by the fluorine atom, or aromatic series. Thereby, sensibility comes to be further excellent.

[0112] The onium salt compounds (sulfonium salt, iodonium salt, etc.) which have preferably the anion of the carboxylic acid of the aliphatic series permuted by the above fluorine atoms or aromatic series as a counter anion, the imide carboxylate compound which has a carboxylate radical, or a nitrobenzyl ester compound is mentioned. The compound more preferably expressed with the following general formula (I) - (III) is mentioned. Thereby, sensibility, resolving power, and an exposure margin come to be further excellent. From an operation of an activity beam of light or a radiation, this compound generates the carboxylic acid of the saturation aliphatic series permuted by at least one fluorine atom equivalent to X- of the following general formula (I) - (III), or aromatic series, and functions as a photo-oxide generating agent.

[0113]

[Formula 51]



[0114] (R1 -R37 express a hydrogen atom, a straight chain, branching or an annular alkyl group, a straight chain, branching or an annular alkoxy group, a hydroxy group, a halogen atom, or 38 -S-R independently respectively among the above-mentioned formula.) R38 expresses a straight chain, branching, an annular alkyl group, or an aryl group here. X- is the anion of the carboxylic acid of the aliphatic series permuted by at least one fluorine atom, or aromatic series.

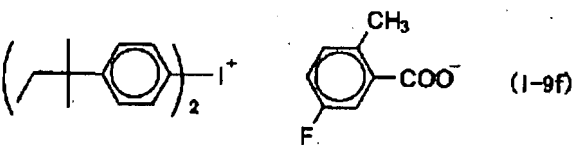
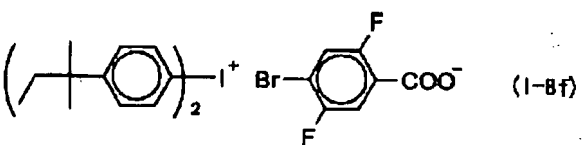
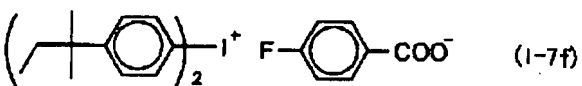
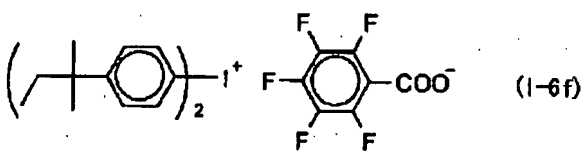
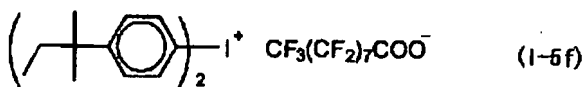
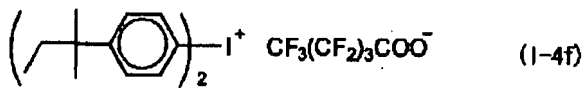
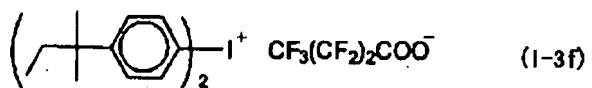
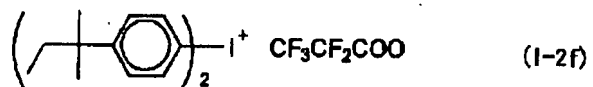
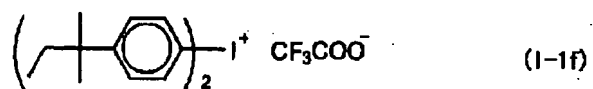
X- is the anion of perfluoro aliphatic carboxylic acid or perfluoro aromatic carboxylic acid preferably, and is the anion of the fluorine permutation alkyl carboxylic acid of four or more

carbon numbers especially preferably.

[0115] The thing of 1-4 carbon numbers like a methyl group, an ethyl group, a propyl group, n-butyl, sec-butyl, and t-butyl in a general formula (I) - (III) which may have a substituent as the straight chain of R1-R38 and a branching alkyl group is mentioned. As an annular alkyl group, the thing of 3-8 carbon numbers like a cyclo propyl group, a cyclopentyl group, and a cyclohexyl radical which may have a substituent is mentioned. As an alkoxy group of R1-R37, the thing of 1-4 carbon numbers like a methoxy group, an ethoxy radical, a hydroxy ethoxy radical, a propoxy group, an n-butoxy radical, an iso butoxy radical, a sec-butoxy radical, and a t-butoxy radical is mentioned. As a halogen atom of R1-R37, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and iodine atom can be mentioned. As an aryl group of R38, the thing of 6-14 carbon numbers, such as a phenyl group, a tolyl group, a methoxyphenyl radical, and a naphthyl group, is mentioned. An aryl group may have a substituent. The alkoxy group of 1-4 carbon numbers, a halogen atom (a fluorine atom, a chlorine atom, iodine atom), the aryl group of 6-10 carbon numbers, the alkenyl radical of 2-6 carbon numbers, a cyano group, a hydroxy group, a carboxy group, an alkoxy carbonyl group, a nitro group, etc. are mentioned preferably as these substituents.

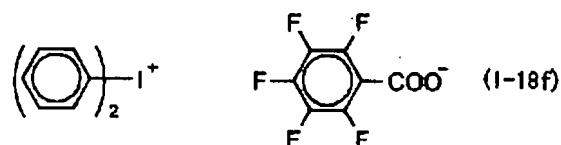
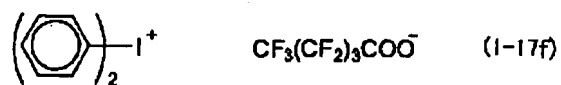
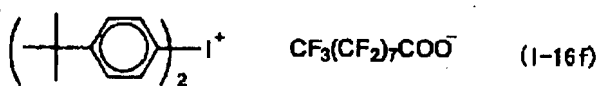
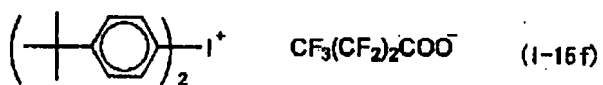
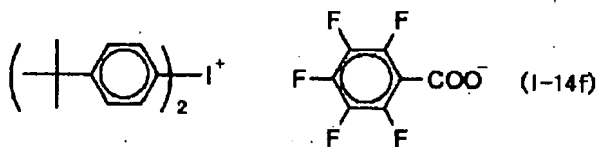
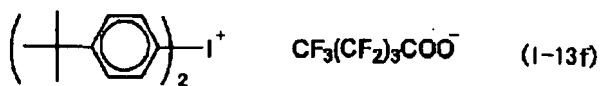
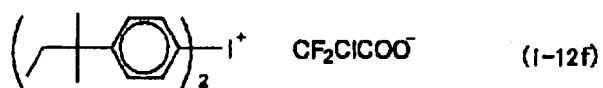
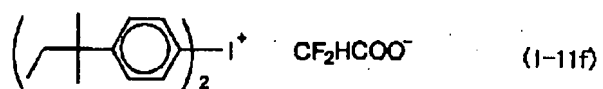
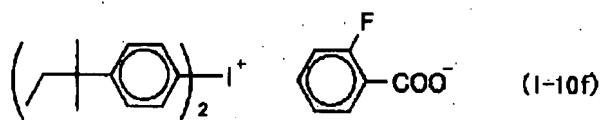
[0116] The iodonium compound or sulfonium compound expressed with the general formula (I) used by this invention - (III) has the anion of the carboxylic acid of the saturation aliphatic series permuted by at least one fluorine atom, or aromatic series as the X⁻ for anion-. These anions are anions (-COO-) from which the hydrogen atom of this carboxylic acid (-COOH) seceded.

[0117] Although an example is shown below, this invention is not limited to these. Example [of a photo-oxide generating agent] (I-1f) -expressed with a general formula (I) (I-36f) : [0118]
[Formula 52]



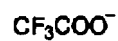
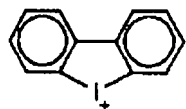
[0119]

[Formula 53]

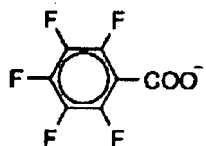
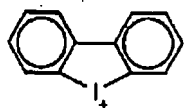


[0120]

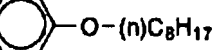
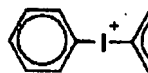
[Formula 54]



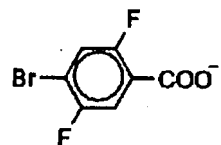
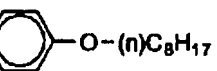
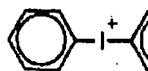
(I-19f)



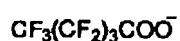
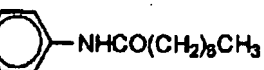
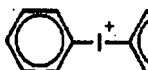
(I-20f)



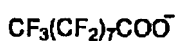
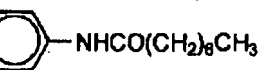
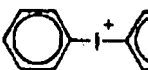
(I-21f)



(I-22f)



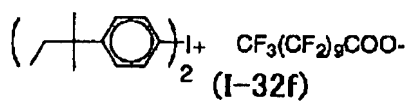
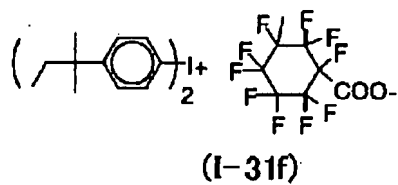
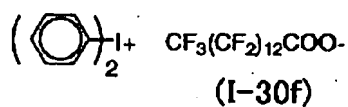
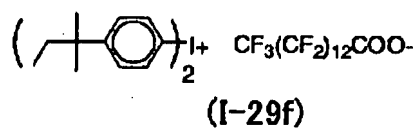
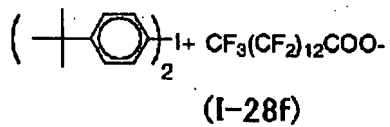
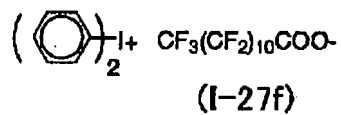
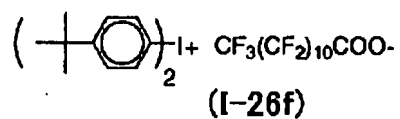
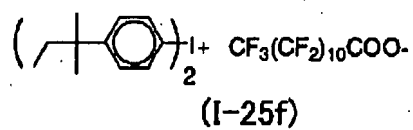
(I-23f)



(I-24f)

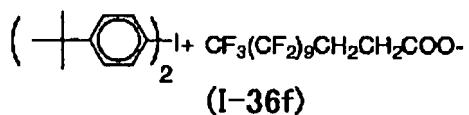
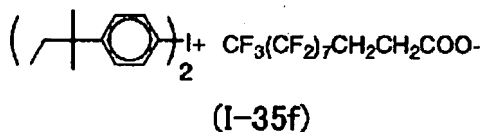
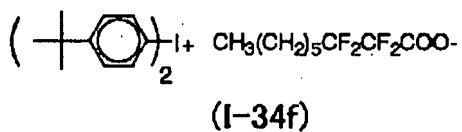
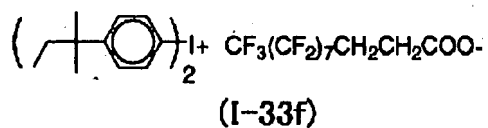
[0121]

[Formula 55]

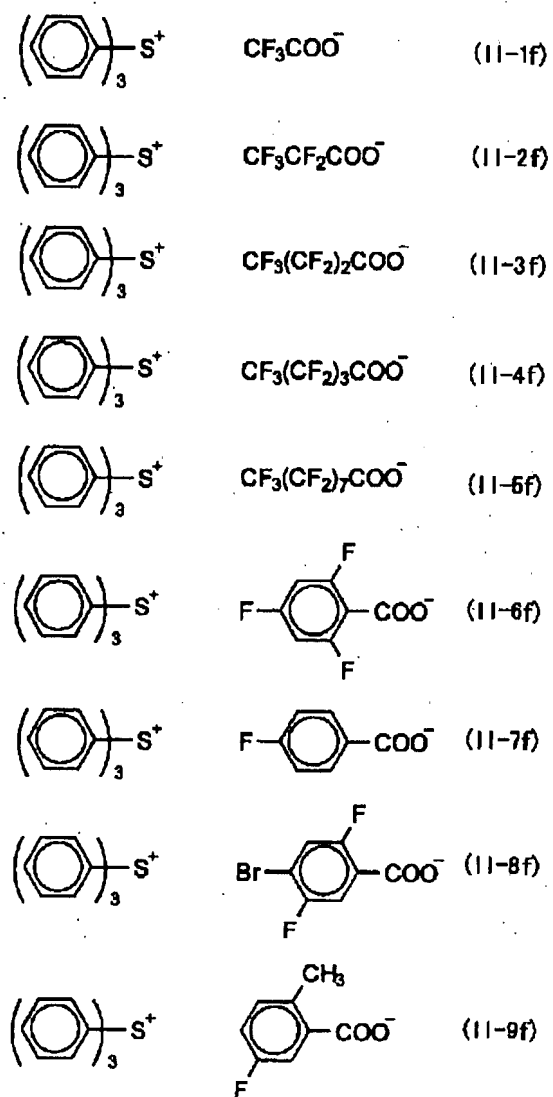


[0122]

[Formula 56]

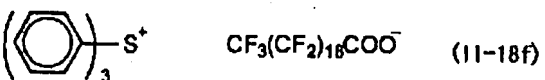
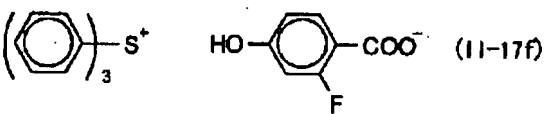
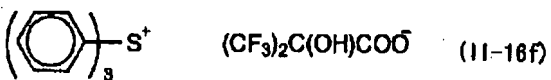
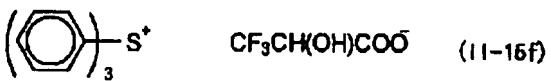
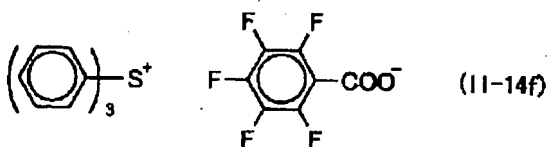
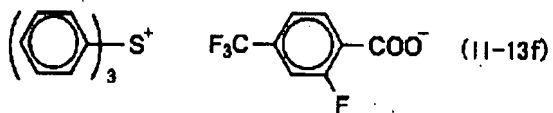
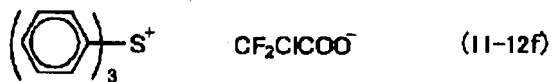
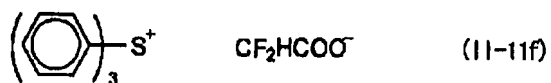
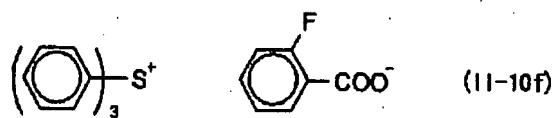


[0123] Example [of a photo-oxide generating agent] (II-1f) - expressed with a general formula (II) (II-67f): [Formula 57]



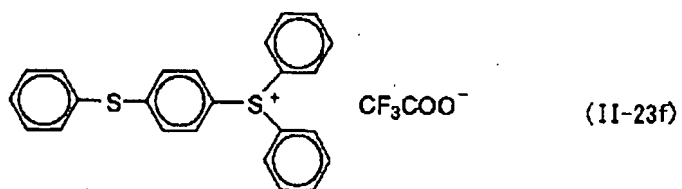
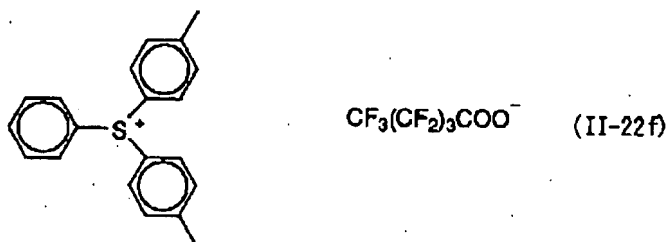
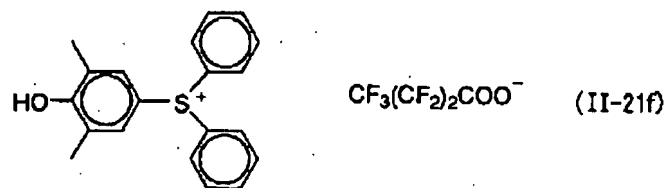
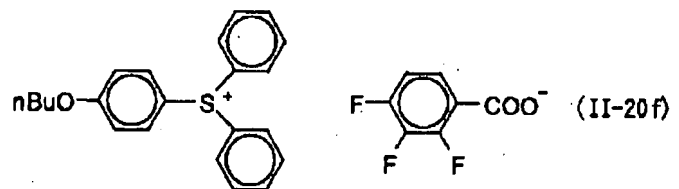
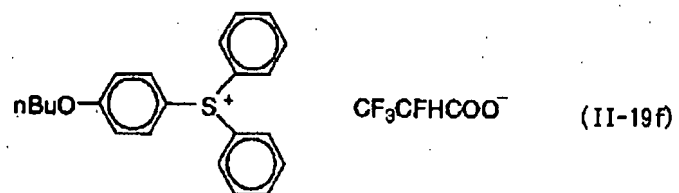
[0124]

[Formula 58]

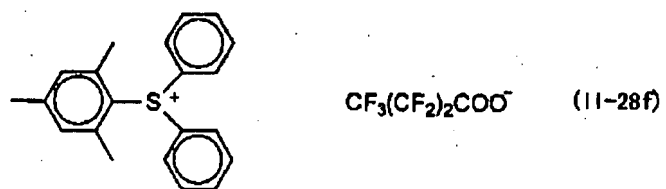
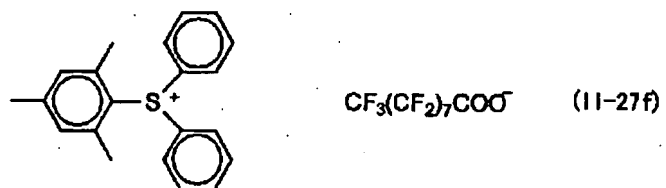
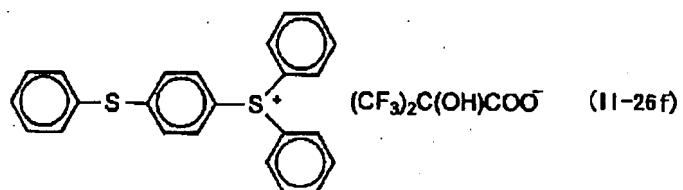
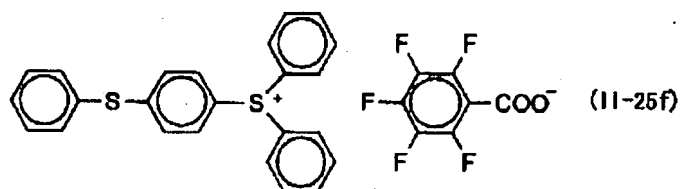
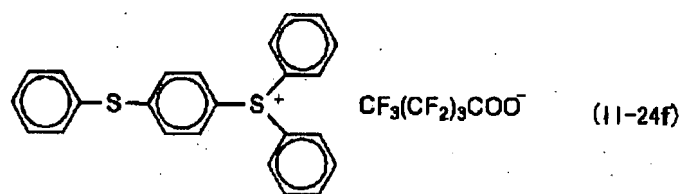


[0125]

[Formula 59]

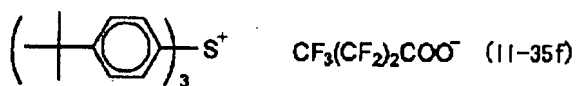
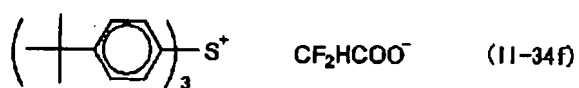
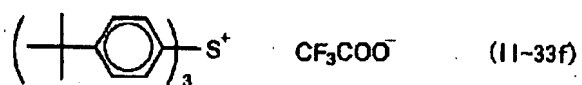
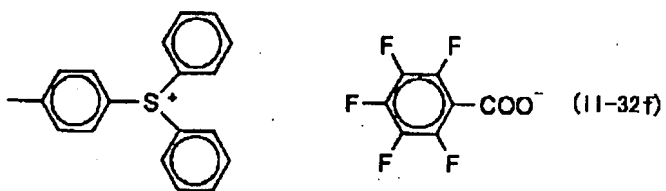
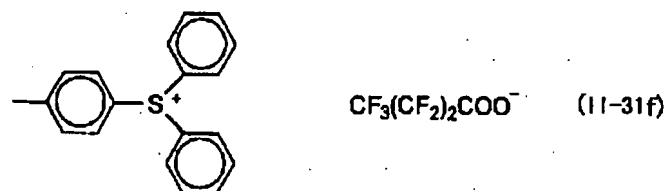
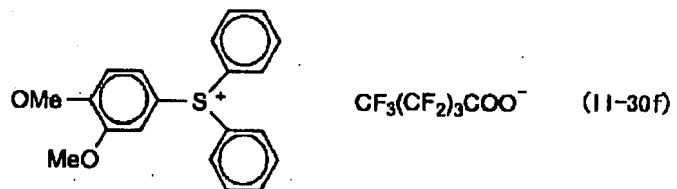
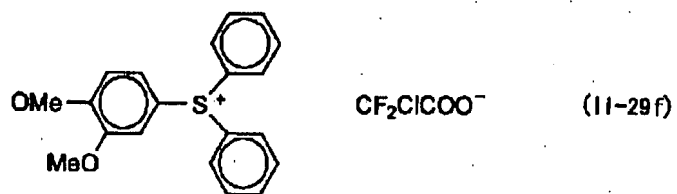


[0126]
[Formula 60]



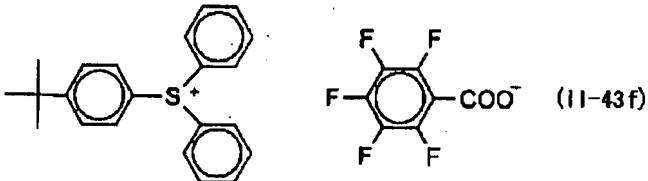
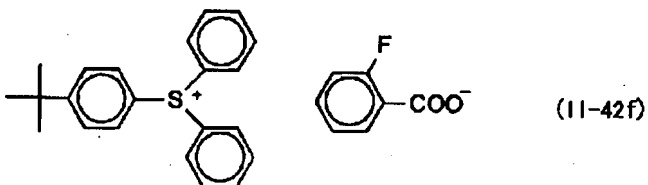
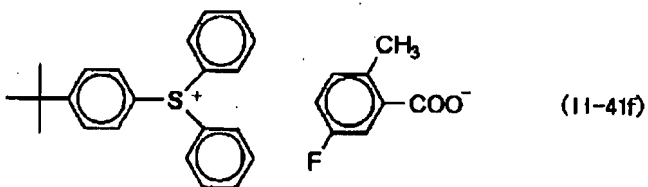
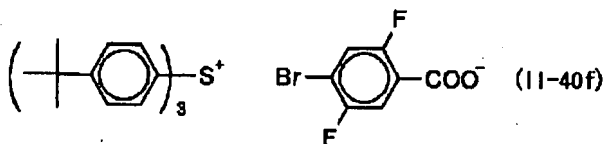
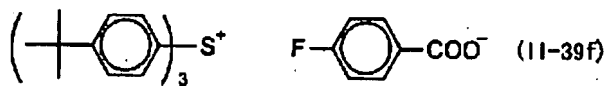
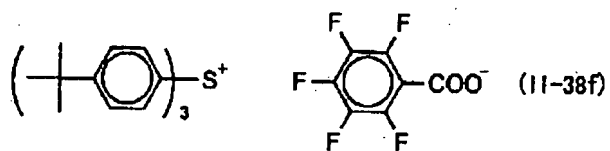
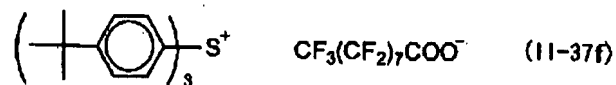
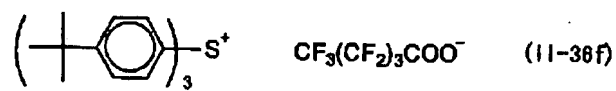
[0127]

[Formula 61]



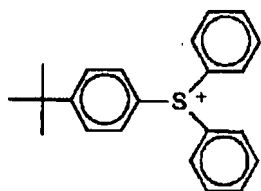
[0128]

[Formula 62]

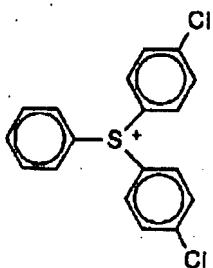


[0129]

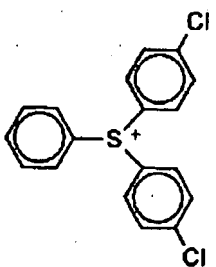
[Formula 63]



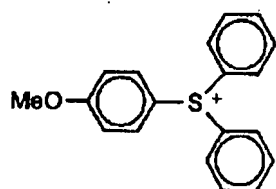
$\text{CF}_2\text{ClCOO}^-$ (11-44f)

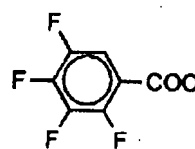


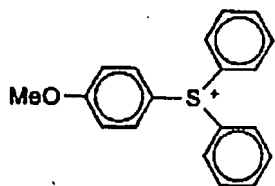
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{COO}^-$ (11-45f)



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{COO}^-$ (11-46f)



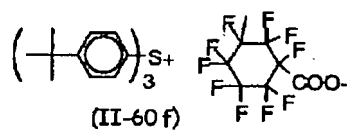
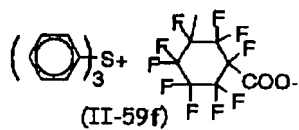
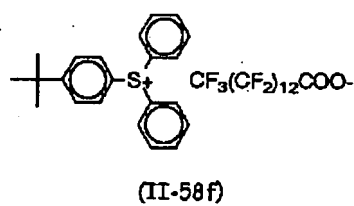
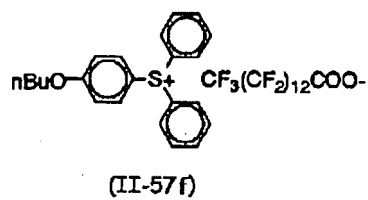
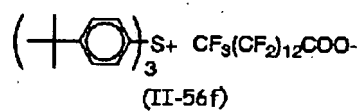
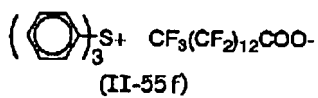
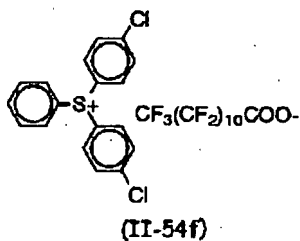
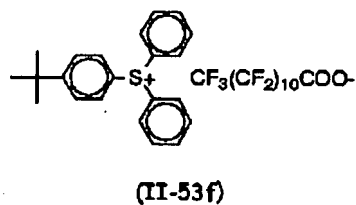
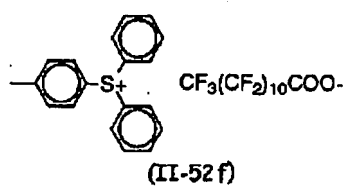
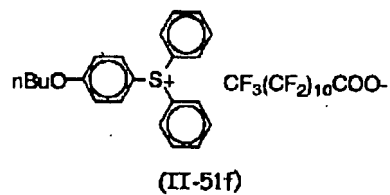
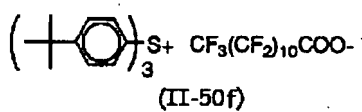
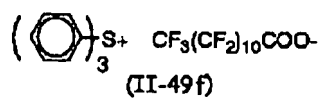
 (11-47f)



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{COO}^-$ (11-48f)

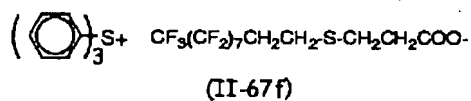
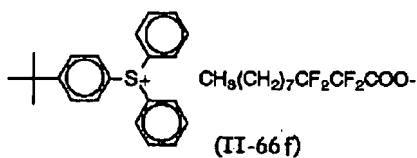
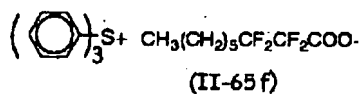
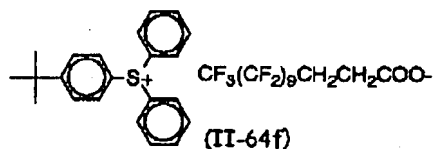
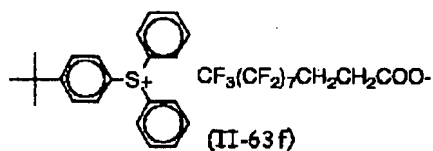
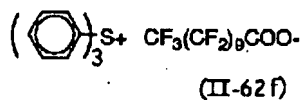
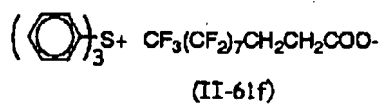
[0130]

[Formula 64]

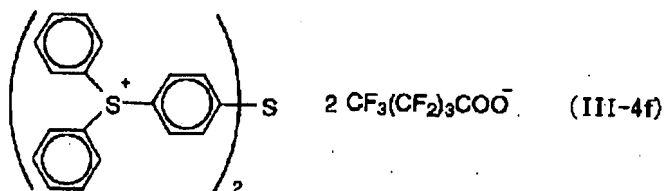
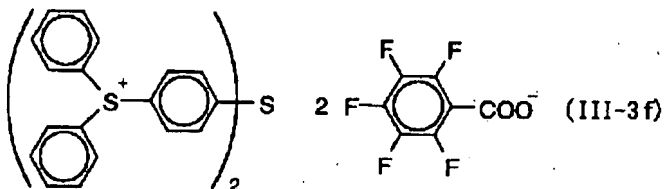
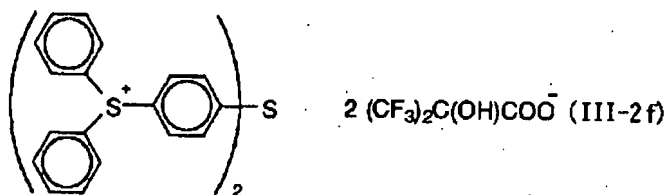
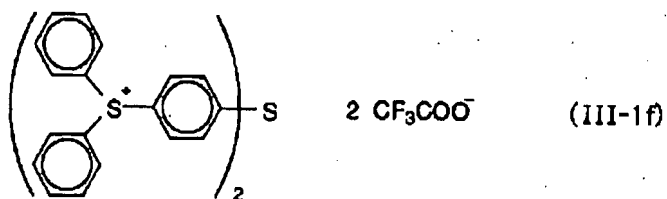


[0131]

[Formula 65]



[0132] Example [of a photo-oxide generating agent] (III-1f) -expressed with a general formula (III) (III-4f) : [0133]
[Formula 66]



[0134] The compound expressed with the above-mentioned general formula (I) can make an aromatic compound able to react using a periodate, and can compound the obtained iodonium salt by carrying out salt exchange to a corresponding carboxylic acid. The compound expressed with a general formula (II) and a general formula (III) makes the phenyl sulfoxide which is not permuted [aryl Grignard reagents, such as for example, aryl magnesium bromide, a permutation, or] react, and can compound the obtained triarylsulfonium halide by the approach of carrying out salt exchange with a corresponding carboxylic acid. Moreover, condensation, the approach of carrying out salt exchange, a diaryl iodonium salt, and a diaryl sulfide are [the phenyl sulfoxide which is not permuted / a permutation or / and a corresponding aromatic compound] compoundable by condensation, the approach of carrying out salt exchange, etc. using catalysts, such as copper acetate, using acid catalysts, such as methansulfonic acid / diphosphorus pentaoxide, or an aluminum chloride. Once leading salt exchange to a halide salt, it can carry out salt exchange also of also using the approach of using silver reagents, such as silver oxide, and changing into carboxylate, or ion exchange resin. Moreover, the carboxylic acid or carboxylate used for salt exchange can be obtained by hydrolysis of commercial carboxylic-acid halide etc., using a commercial thing.

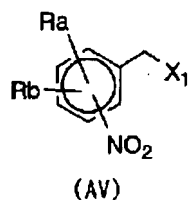
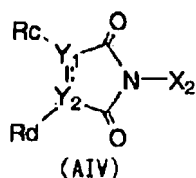
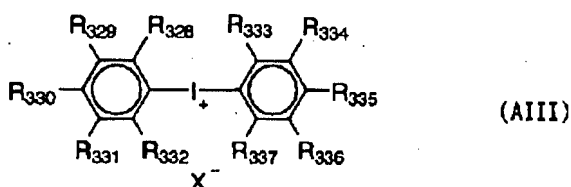
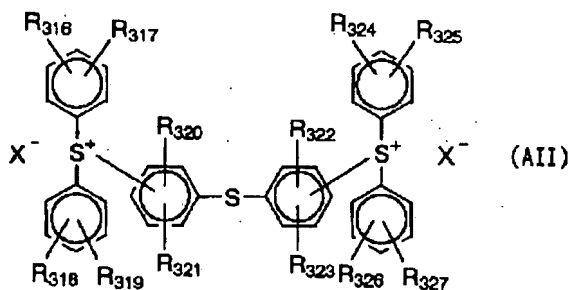
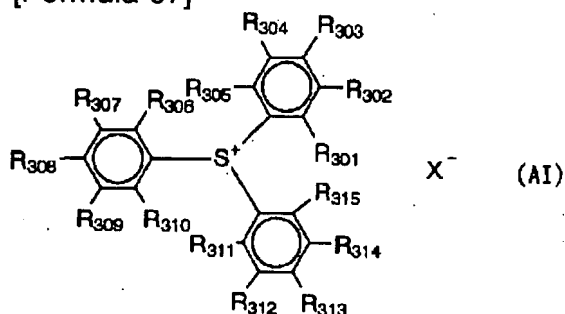
[0135] The thing using what is drawn from the fluoro aliphatic compound manufactured by the telomerization method (called the telomer method) or the co-oligomerization method (called the oligomer method) of the carboxylic acid by which the fluorine permutation was carried out as an anion part is also desirable. The manufacturing method of these fluoro aliphatic

compounds is indicated by 117-118 pages of "composition of a fluorine compound, and a function" (editorial supervision: Nobuo Ishikawa, issue:CMC Co., Ltd., 1987), and 747 - 752 pages of "Chemistry of Organic Fluorine Compounds II" (Monograph 187, Ed by Milos Hudlicky and Attila E. Pavlath, and American Chemical Society 1995), for example. The telomerization method is the approach of performing the radical polymerization of fluorine content vinyl compounds, such as tetrafluoroethylene, by making the large alkyl halide of chain transfer constants, such as an iodide, into TEROGEN, and compounding a telomer (the example was shown in Scheme-1). Although the mixture of two or more compounds with which chain length differs in composition by the telomer method is obtained, it may be used with mixture, and it may refine and this may be used.

[0136] [d] As a compound which generates the carboxylic acid which does not have a fluorine atom according to an operation of the compound activity beam of light or radiation which generates the carboxylic acid which does not have a fluorine atom according to an operation of an activity beam of light or a radiation, the compound shown by the following general formula (AI) - (AV) can be mentioned, for example.

[0137]

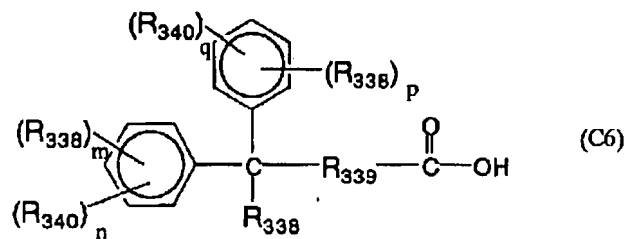
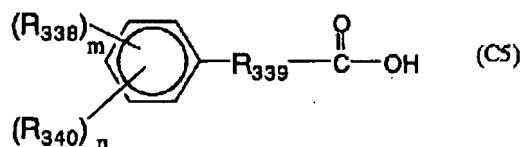
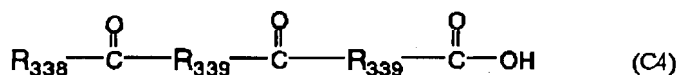
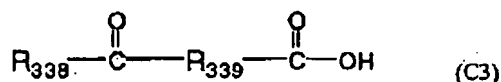
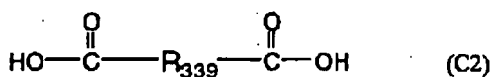
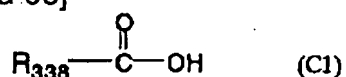
[Formula 67]



[0138] In the above-mentioned formula, R301 -R337 express a hydrogen atom, a straight chain, branching or an annular alkyl group, a straight chain, branching or an annular alkoxy group, a hydroxy group, a halogen atom, or zero -S-R independently respectively. R0 expresses a straight chain, branching, an annular alkyl group, or an aryl group. Ra and Rb express the alkyl group and alkoxy group which may have the hydrogen atom, the nitro group, the halogen atom, and the substituent independently respectively. Rc and Rd express the alkyl group or aryl group which may have the halogen atom and the substituent independently respectively. Rc and Rd may join together and the cyclic hydrocarbon (the oxygen atom and the nitrogen atom may be included in endocyclic [these]) of a ring, a monocycle, or many rings may be formed. Y1 and Y2 may express a carbon atom, and single bond or double association is sufficient as Y1-Y2 association. Above-mentioned X- expresses that from which the carboxylic-acid compound shown by the following formula became an anion. X1 and X2 express respectively that from which the carboxylic-acid compound shown by the following formula became an ester group in the carboxyl group part independently.

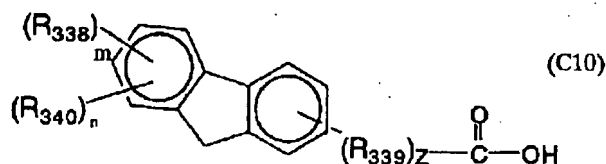
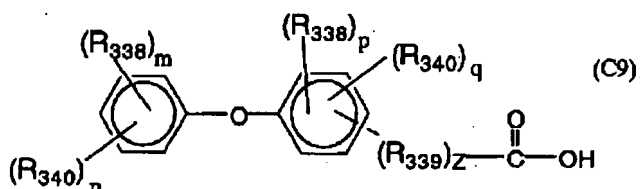
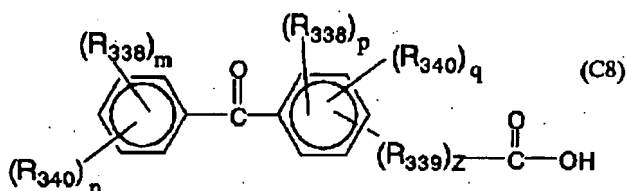
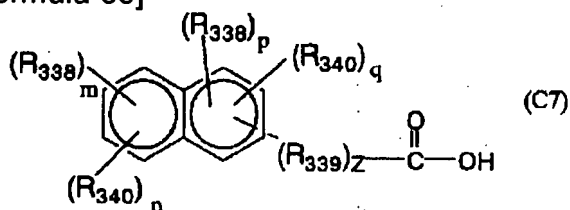
[0139]

[Formula 68]



[0140]

[Formula 69]



[0141] The inside of the above-mentioned formula and R338 are the shape of a straight chain, the letter of branching, or the annular alkyl group (it is here) of carbon numbers 1-30. Even if the oxygen atom and the nitrogen atom are included in the chain of an alkyl group, the shape of a good straight chain of carbon numbers 1-20, The shape of the letter of branching or an annular alkenyl radical, and a straight chain of carbon numbers 1-20, the letter of branching; or an annular alkynyl group, The shape of a straight chain of carbon numbers 1-20, the letter of branching or an annular alkoxy group, the radical by which a part of hydrogen atom [at least] of said alkyl group was permuted with a halogen atom and/or hydroxyl, The permutation or the unsubstituted aryl group of the radical by which a part of hydrogen atom [at least] of said alkenyl radical was permuted with a halogen atom and/or hydroxyl, or carbon numbers 6-20 is shown. Here, as a substituent of an aryl group, an alkyl group, a nitro group, hydroxyl, an alkoxy group, an acyl group, an alkoxy carbonyl group, and a halogen atom can be mentioned.

[0142] R339 is the shape of single bond or a straight chain of carbon numbers 1-20, a letter of branching, or an annular alkylene group (it is here). Even if the oxygen atom and the nitrogen atom are included in the chain of an alkylene group, the shape of a good straight chain of carbon numbers 1-20, The letter of branching or an annular alkenylene group, the radical by

which a part of hydrogen atom [at least] of said alkylene group was permuted with the halogen atom and/or the hydroxyl group, The radical by which a part of hydrogen atom [at least] of said alkenylene group was permuted by the halogen atom, or the ARUKOKI alkylene group of carbon numbers 2-20 is shown, R338 and R339 existing [two or more] may be the same to mutual, or they may differ in it.

[0143] R340 shows hydroxyl or a halogen atom, and R340 existing [two or more] may be the same to mutual, or may differ in it. Respectively, independently, m, n, p, and q are the integers of 0-3, and are $m+n \leq 5$ and $p+q \leq 5$. z is 0 or 1.

[0144] The thing of 1-4 carbon numbers like a methyl group, an ethyl group, a propyl group, n-butyl, sec-butyl, and t-butyl in said general formula (AI) - (AV) which may have a substituent as R301-R337, the straight chain in Ra, Rb, Rc, Rd, and R0, and a branching alkyl group is mentioned. As an annular alkyl group, the thing of 3-8 carbon numbers like a cyclo propyl group, a cyclopentyl group, and a cyclohexyl radical which may have a substituent is mentioned. As an alkoxy group of R301-R337, and Ra and Rb, the thing of 1-4 carbon numbers like a methoxy group, an ethoxy radical, a hydroxy ethoxy radical, a propoxy group, an n-butoxy radical, an iso butoxy radical, a sec-butoxy radical, and a t-butoxy radical is mentioned. As R301-R337, and a halogen atom of Ra, Rb, Rc, and Rd, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and iodine atom can be mentioned. The thing of 6-14 carbon numbers which may have a phenyl group, a tolyl group, a methoxyphenyl radical, and a substituent like a naphthyl group as an aryl group of R0, Rc, and Rd is mentioned. The alkoxy group of 1-4 carbon numbers, a halogen atom (a fluorine atom, a chlorine atom, iodine atom), the aryl group of 6-10 carbon numbers, the alkenyl radical of 2-6 carbon numbers, a cyano group, a hydroxy group, a carboxy group, an alkoxy carbonyl group, a nitro group, etc. are mentioned preferably as these substituents.

[0145] As a cyclic hydrocarbon (the oxygen atom and the nitrogen atom may be included in endocyclic [these]) of the ring and monocycle which Rc and Rd combine and form, or many rings, benzene structure, naphthalene structure, cyclohexane structure, norbornene structure, oxabicyclo structure, etc. are mentioned.

[0146] The sulfonium expressed with the general formula (AI) used by this invention - (AIII) and an iodonium compound contain that from which the carboxyl group (-COOH) of at least one sort of compounds became an anion (-COO-) as the X for anion- among the carboxylic-acid compounds shown by above-mentioned formula (C1) - (C10). The compound expressed with general formula (AIV) used by this invention - (AV) contains the substituent from which the carboxyl group (-COOH) of at least one sort of compounds turned into an ester group (-COO-) as substituents X1 and X2 among the carboxylic-acid compounds shown by above-mentioned formula (C1) - (C10).

[0147] As the shape of a straight chain in R338 of carbon numbers 1-30, the letter of branching, or an annular alkyl group (here, the oxygen atom and the nitrogen atom may be included in the chain of an alkyl group), methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, cyclohexyl, dodecyl, 1-ethoxyethyl, adamantyl, etc. are mentioned. Ethenyl, propenyl, isopropenyl, a cyclohexene, etc. are mentioned as the shape of a straight chain, the letter of branching, or the annular alkenyl radical of carbon numbers 1-20. Acetylene, pro PENIREN, etc. are mentioned

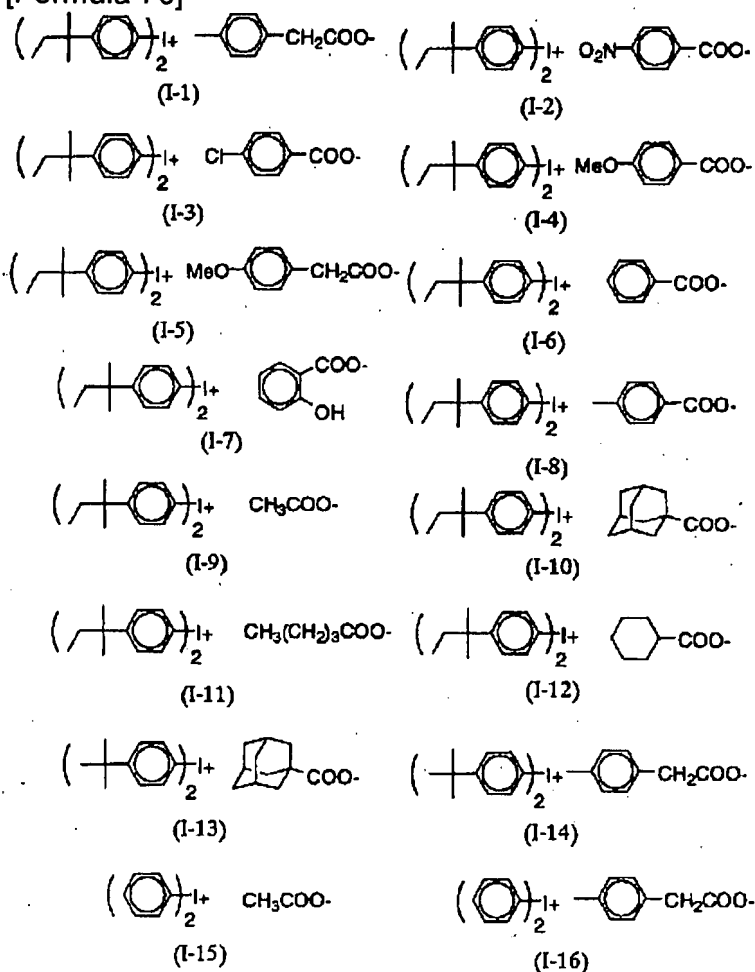
as the shape of a straight chain, the letter of branching, or the annular alkynyl group of carbon numbers 1-20. As the shape of a straight chain, the letter of branching, or the annular alkoxy group of carbon numbers 1-20, methoxy and ethoxy ** propyloxy, butoxy one, cyclohexyloxy, iso butoxy, dodecyloxy, etc. are mentioned. Phenyl, naphthyl, anthranil, etc. are mentioned as the permutation or the unsubstituted aryl group of carbon numbers 6-20. As a substituent of an aryl group, an alkyl group, a nitro group, hydroxyl, an alkoxy group, an acyl group, an alkoxy carbonyl group, and a halogen atom can be mentioned.

[0148] If it considers as the shape of a straight chain in R339 of carbon numbers 1-20, the letter of branching, or an annular alkylene group (here, the oxygen atom and the nitrogen atom may be included in the chain of an alkylene group), methylene, ethylene, a propylene, a butylene, an isobutylene, ethoxyethylene, cyclo hexylene, etc. are mentioned. Vinylene, propine, etc. are mentioned as the shape of a straight chain, the letter of branching, or the annular alkenylene group of carbon numbers 1-20.

[0149] Although an example is shown, this invention is not limited to these.

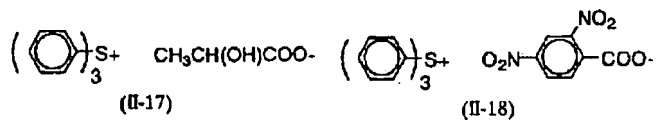
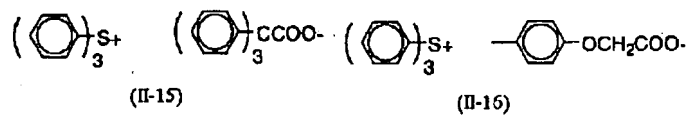
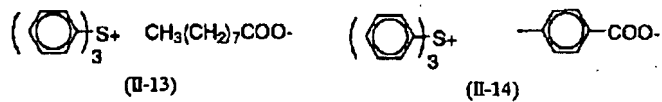
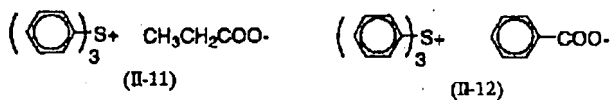
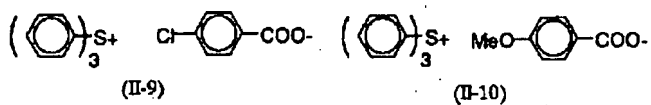
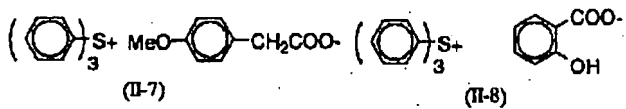
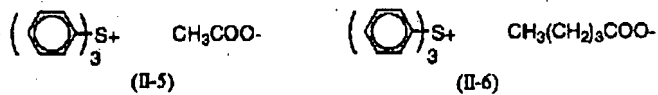
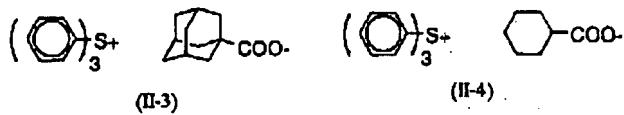
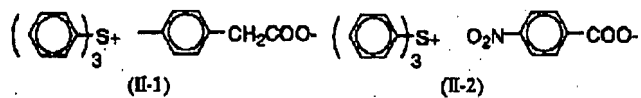
[0150]

[Formula 70]



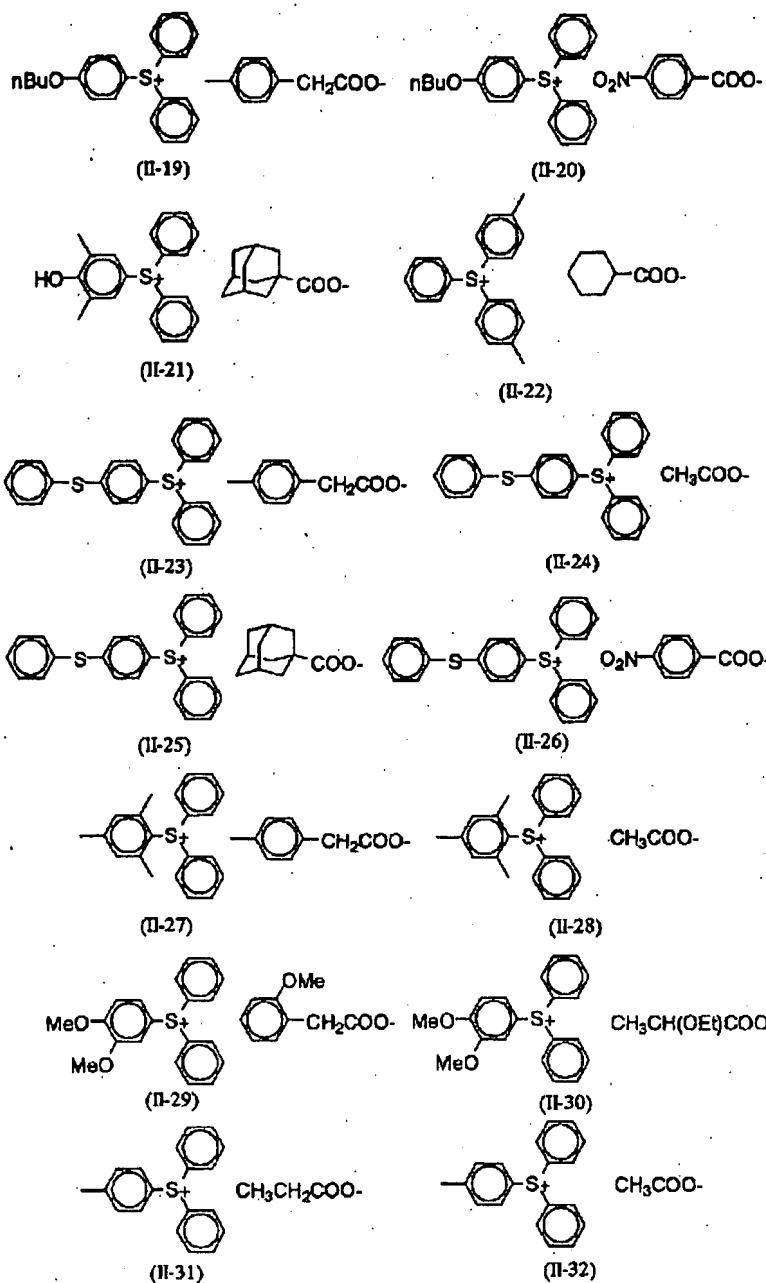
[0151]

[Formula 71]



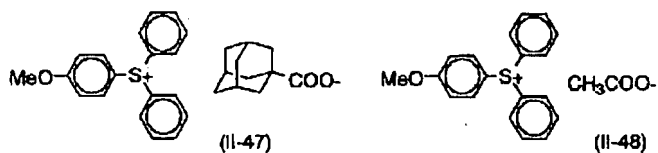
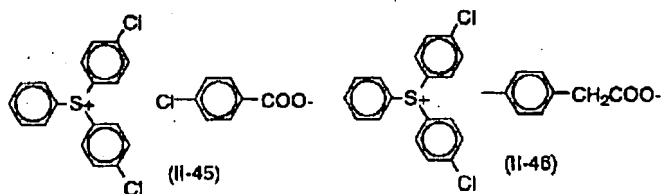
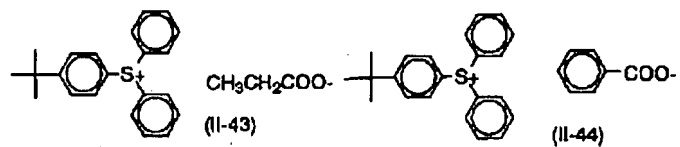
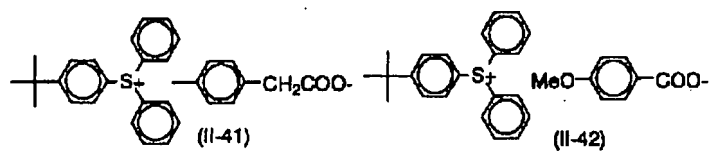
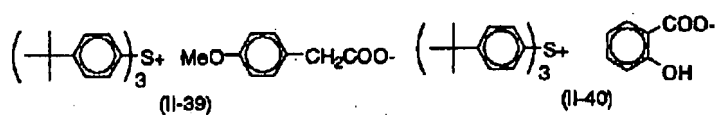
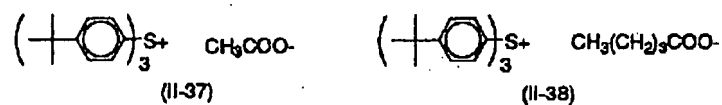
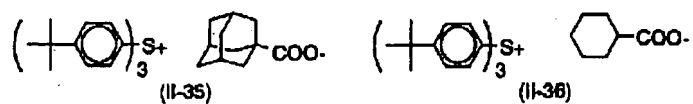
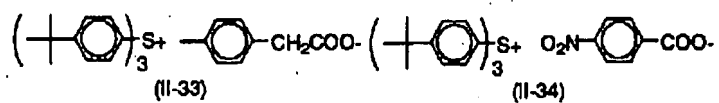
[0152]

[Formula 72]



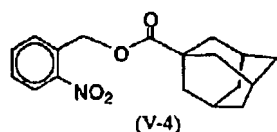
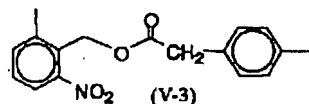
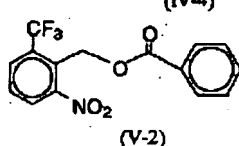
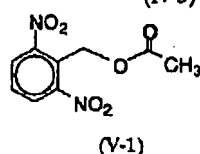
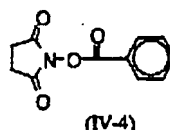
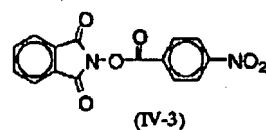
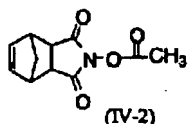
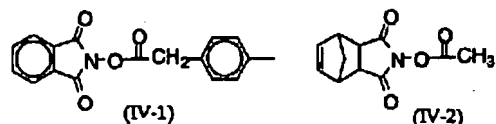
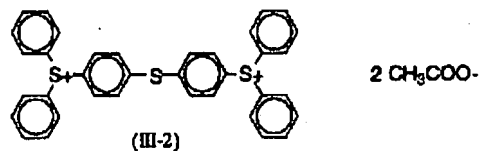
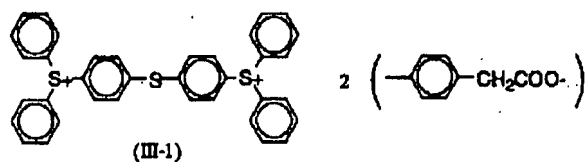
[0153]

[Formula 73]



[0154]

[Formula 74]



[0155] The compound expressed with the above-mentioned photo-oxide generating agent (AI), i.e., a general formula, a general formula (AII), and a general formula (AIII) An approach given in a U.S. Pat. No. 3,734,928 specification, Macromolecules, vol.10, 1307 (1977), Journal of Organic Chemistry, vol.55, 4222 (1990), J.Radiat.Curing, vol.5(1), and 2 (1978) It is compoundable by exchanging a counter anion further using the approach of a publication etc. The compound expressed with a general formula (AIV) and a general formula (AV) makes an N-hydroxy imide compound and carboxylic-acid chloride react on basic conditions, or is obtained by making nitrobenzyl alcohol and carboxylic-acid chloride react under a basic condition.

[0156] the mass ratio of the addition of B1 component and B-2 component -- usually -- 1 / 1 - 1/0 -- desirable -- 1 / 1 - 10/1 -- it is 2 / 1 - 5/1 especially preferably. the total quantity of B1 component and B-2 component -- constituent total solids -- receiving -- usually -- 0.5 to 20 mass % -- desirable -- 0.75 to 15 mass % -- it is the range of 1 - 10 mass % more preferably. Two or more B1 components and B-2 components may carry out seed content respectively.

[0157] [3] Solvent (C component)

The positive-resist constituent of this invention is melted to the solvent which dissolves each

above-mentioned component, and is applied on a base material. As a solvent used here, 1-methoxy-2-propanol acetate (propylene-glycol-monomethyl-ether acetate), 1-methoxy-2-propanol (propylene glycol monomethyl ether), Ethylene dichloride, a cyclohexanone, cyclopentanone, 2-heptanone, Gamma-butyrolactone, a methyl ethyl ketone, ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, 2-methoxy ethyl acetate, Ethylene glycol monoethyl ether acetate, propylene glycol monomethyl ether, The propylene glycol monoethyl ether, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, Toluene, ethyl acetate, methyl lactate, ethyl lactate, methoxy methyl propionate, Ethoxy ethyl propionate, methyl pyruvate, pyruvic-acid ethyl, Pyruvic-acid propyl, N.N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, N-methyl pyrrolidone, a tetrahydrofuran, etc. are desirable, and 1-methoxy-2-propanol acetate and especially 1-methoxy-2-propanol are desirable. these solvents are independent -- or it is mixed and used. When mixing and using it, the thing containing 1-methoxy 2-propanol acetate or the thing containing 1-methoxy-2-propanol is desirable.

[0158] [4] Surfactant (D component)

Although the positive-resist constituent of this invention contains a surfactant, it is desirable to contain a fluorine system and/or a silicon system surfactant especially. namely, either of the surfactants which contain both a fluorochemical surfactant, a silicon system surfactant and a fluorine atom, and a silicon atom in the positive-resist constituent of this invention -- or two or more sorts can be contained especially preferably. Addition of these fluorines system and/or a silicon system surfactant has effectiveness in control of a development defect, and improvement in spreading nature. Furthermore, it has effectiveness also in sensibility and the improvement in contrast.

[0159] As these surfactants, for example, JP,62-36663,A, JP,61-226746,A, JP,61-226745,A, JP,62-170950,A, JP,63-34540,A, JP,7-230165,A, JP,8-62834,A, JP,9-54432,A, JP,9-5988,A, a U.S. Pat. No. 5405720 number, a U.S. Pat. No. 5360692 number, A U.S. Pat. No. 5529881 number, a U.S. Pat. No. 5296330 number, a U.S. Pat. No. 5436098 number, A U.S. Pat. No. 5576143 number, a U.S. Pat. No. 5296143 number, a U.S. Pat. No. 5294511 number, and a surfactant given in a U.S. Pat. No. 5824451 number can be mentioned, and the surfactant of the following marketing can also be used as it is. As a surfactant of such marketing, for example, EFUTOPPU EF301, EF303, and EF352 (new Akita formation Make), Fluorad 430 and FC 431 (Sumitomo 3M make), the megger fucks F171, F173, F176, F189, and R08 (Dainippon Ink make), A fluorochemical surfactant or silicon system surfactants, such as the Asahi guard AG710, Sir chlorofluocarbon S-382, SCs 101, 102, 103, 104, 105, and 106 (Asahi Glass Co., Ltd. make), and Troysol S-366 (made in Troy Chemical), can be mentioned. Moreover, polysiloxane polymer KP-341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make) can be used as a silicon system surfactant.

[0160] the loadings of a surface active agent -- criteria [solid content / in the positive-resist constituent of this invention] -- carrying out -- usually -- 0.001 mass % - 2 mass % -- it is 0.01 mass % - 1 mass % preferably. You may add independently and these surfactants can also be added in some combination.

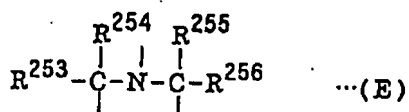
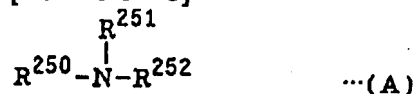
[0161] [5] Acid diffusion inhibitor (E)

To the positive-resist constituent of this invention, after the exposure of an activity beam of

light or a radiation, it is desirable to add an acid diffusion inhibitor in order to prevent the engine-performance fluctuation (T-top configuration formation of a pattern, sensibility fluctuation, pattern line breadth fluctuation, etc.) by the passage of time to heat-treatment, the engine-performance fluctuation by the passage of time after spreading, and superfluous diffusion (degradation of resolution) of the acid at the time of heat-treatment after the exposure of an activity beam of light or a radiation further. As an acid diffusion inhibitor, it is an organic base nature compound, for example, is an organic base compound containing basic nitrogen, and four or more compounds are preferably used with the electric dissociation exponent value of a conjugate acid. Specifically, the structure of following type (A) - (E) can be mentioned.

[0162]

[Formula 75]



[0163] Here, it is R250 and R251. And R252 It may be the same, or you may differ and the permutation of a hydrogen atom, the alkyl group of 1-6 carbon numbers, the amino alkyl group of 1-6 carbon numbers, the hydroxyalkyl radical of 1-6 carbon numbers, or 6-20 carbon numbers or an unsubstituted aryl group is expressed, it may join together mutually and R251 and R252 may form a ring here. R253, R254, and R255 And R256 It may be the same, or you may differ and the alkyl group of 1-6 carbon numbers is expressed. Furthermore, a desirable compound is a nitrogen-containing basicity compound which has two or more nitrogen atoms of different chemical environment in a monad, and is a compound which has especially a compound or alkylamino radical including both ring structures containing the amino group and nitrogen atom which are not permuted [a permutation or] preferably.

[0164] As a desirable example, the aminopyridine which is not permuted [the guanidine which is not permuted / a permutation or / a permutation, or], The amino pyrrolidine which is not permuted [the amino alkyl pyridine which is not permuted / a permutation or / a permutation, or], The pyrazole which is not permuted [the indazole which is not permuted / a permutation or /, an imidazole, a permutation, or], The pyrimidine which is not permuted [the pyrazine which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or], The amino alkyl morpholine which is not permuted [the amino morpholine which is not permuted / the piperazine which is

not permuted / the pyrazoline which is not permuted / the imidazoline which is not permuted / the pudding which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or /, a permutation, or /, a permutation, or /, a permutation, or /, a permutation, or] is mentioned. Desirable substituents are the amino group, an amino alkyl group, an alkylamino radical, an amino aryl group, an arylamino radical, an alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, an acyloxy radical, an aryl group, an aryloxy group, a nitro group, hydroxyl, and a cyano group.

[0165] As a desirable compound, especially Guanidine, 1, and 1-dimethyl guanidine, 1, 1, 3, 3, - tetramethyl guanidine, an imidazole, 2-methylimidazole, 4-methyl imidazole, N-methyl imidazole, 2-phenylimidazole, 4, 5-diphenyl imidazole, 2 and 4, 5-triphenyl imidazole, 2-aminopyridine, 3-aminopyridine, 4-aminopyridine, 2-dimethylamino pyridine, 4-dimethylaminopyridine, 2-diethylamino pyridine, 2-(aminomethyl) pyridine, 2-amino-3-methylpyridine, 2-amino-4-methylpyridine, 2-amino-5-methylpyridine, 2-amino-6-methylpyridine, 3-aminoethyl pyridine, 4-aminoethyl pyridine, [0166] 3-amino pyrrolidine, a piperazine, N-(2-aminoethyl) piperazine, N-(2-aminoethyl) piperidine, 4-amino - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-piperidino piperidine, a 2-imino piperidine, 1-(2-aminoethyl) pyrrolidine, A pyrazole, 3-amino-5-methyl pyrazole, 5 - Amino-3-methyl-1-p-tolyl pyrazole, Pyrazine, 2-(aminomethyl)-5-methyl pyrazine, a pyrimidine, Although 2, 4-diamino pyrimidine, 4, 6-dihydroxy pyrimidine, 2-pyrazoline, 3-pyrazoline, N-amino morpholine, N-(2-aminoethyl) morpholine, etc. are mentioned, it is not limited to this. These nitrogen-containing basicity compounds are independent, or are used together two or more sorts.

[0167] As for the operating rate in the constituent of a photo-oxide generating agent and an organic base nature compound, it is desirable that it is a (photo-oxide generating agent) / (organic base nature compound) (mole ratio) = 2.5-300. This mole ratio may serve as low sensibility less than by 2.5, resolving power may decline, and if 300 is exceeded, **** of a resist pattern may become large by the passage of time to exposure afterbaking processing, and resolving power may also decline. a (photo-oxide generating agent) -- / (organic base nature compound) (mole ratio) -- desirable -- 5.0-200 -- it is 7.0-150 still more preferably.

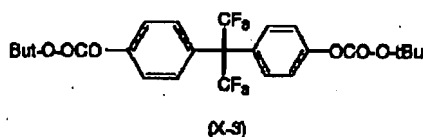
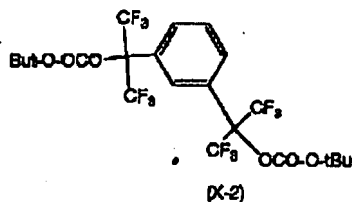
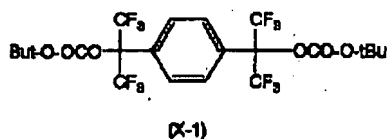
[0168] [6] Non-polymer mold dissolution retardant (X)

As for the constituent of this invention, it is desirable to contain a non-polymer mold dissolution retardant. The with a molecular weight of 3000 or less alicycle group to whom it has at least two acidolysis nature machines, and the solubility over an alkali developer increases according to an operation of an acid as a non-polymer mold dissolution retardant, aliphatic series, or an aromatic compound is desirable. As for molecular weight, 300-3000 are desirable, and 500-2500 are more desirable. The compound which the fluorine atom has permuted from the point of transparency is desirable. An acidolysis nature machine can mention the thing in resin (A), and the same thing. an addition -- resin -- receiving -- general -- three to 50 mass % -- desirable -- five to 40 mass % -- it is seven to 30 mass % more preferably.

[0169] Although an example is shown below, it does not limit to these.

[0170]

[Formula 76]



[0171] [7] Dipolar ion compound (Y)

To the positive-resist constituent of this invention, it is desirable to contain a dipolar ion compound further. Here, a dipolar ion compound shows the compound which contains the cation section and the anion section in 1 molecule at coincidence. Although the dipolar ion of amino acid, such as an alanine, a phenylalanine, an asparagine, a glycine, and a valine, is specifically mentioned, it is not limited to these. 3-70-mol% of an addition is desirable to a component (B1), and is 7-40-mol % preferably [it is more desirable and] to 5-50-mol % and a pan.

[0172] In manufacture of a precision integrated circuit device etc., on substrates (example: transperence substrates, such as silicon / diacid-ized silicon leather **, a glass substrate, and an ITO substrate etc.), the photopolymer constituent of this invention can be applied, it can irradiate by the ability using an activity beam of light or radiation drawing equipment next, and the pattern formation process to a resist film top can form a good resist pattern heating, development, a rinse, and by drying.

[0173] As a developer of the positive-resist constituent of this invention A sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a sodium carbonate, a sodium silicate, Inorganic alkali, such as a meta-sodium silicate and aqueous ammonia, ethylamine, Secondary amines, such as primary amines, such as n propylamine, diethylamine, and G n butylamine Tertiary amines, such as triethylamine and methyl diethylamine, dimethylethanolamine, The water solution of alkali, such as annular amines, such as quarternary ammonium salt, such as alcoholic amines, such as a TORIETA no amine, tetramethylammonium hydroxide, tetraethylammonium hydroxide, and a choline, a pyrrole, and a piperidine, can be used. Furthermore, surfactants, such as alcohols, such as isopropyl alcohol, and the Nonion system, can also be used for the water solution of the above-mentioned alkali, carrying out suitable amount addition. the inside of these developers -- desirable -- quaternary ammonium salt -- they are tetramethylammonium hydroxide and a choline still more preferably.

[0174]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention to a detail further, thereby,

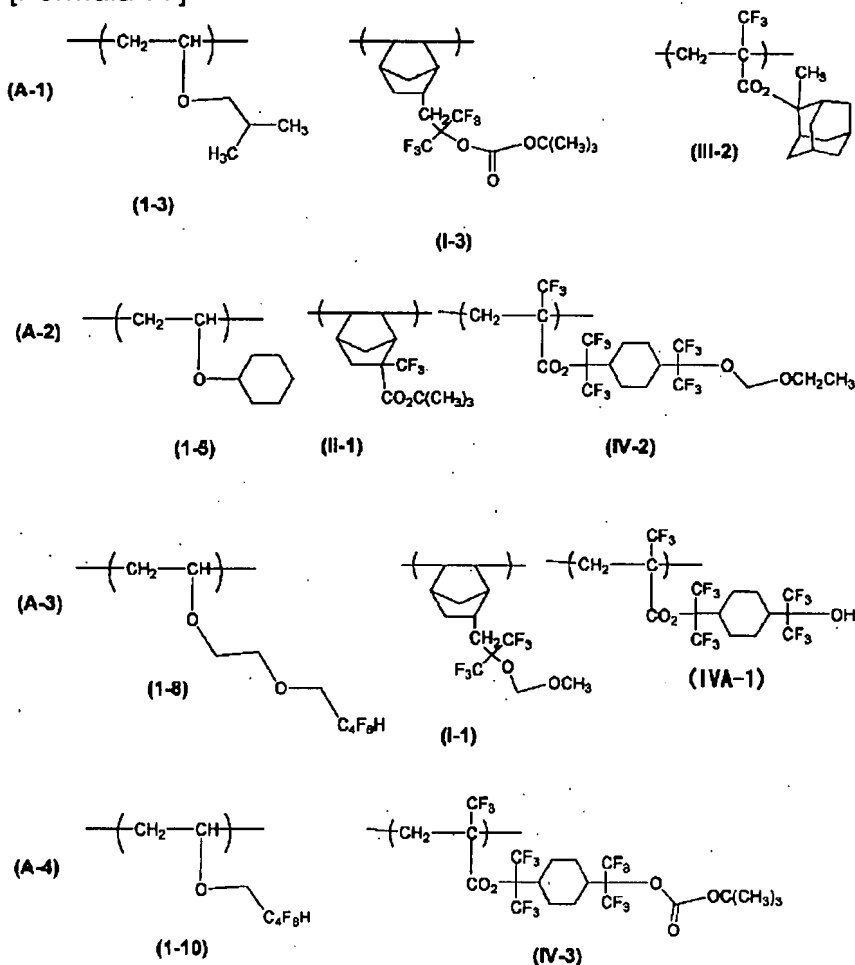
the contents of this invention are not limited.

[0175] The example 1 (composition of resin (A-1)) of <composition of resin (A)> composition i-butyl vinyl ether 10.12g (0.1 mols) and 3-(5-bicyclo [2.2.1] heptene-2-IRU)- 1, 1, and 18.72g (0.05 mols) of t-butoxycarbonyl protectors of 1-trifluoro-2-(trifluoromethyl)-2-propanol 2 - Trifluoro methylacrylic acid 2-methyl-2-adamantyl ester 52.86g (0.18 mols) is dissolved in tetrahydrofuran 90g. After carrying out the nitrogen purge of the inside of the system of reaction, polymerization initiator V-65 (product made from Wako Pure Chem industry) 4.14g (0.017 mols) was added, and nitrogen was heated at 65 degrees C with the sink in the system of reaction for 8 hours. It cooled to the room temperature after that, and the reaction solution was dropped into methanol 1.5L. Fine particles were taken out by filtration, reduced pressure drying was carried out at 100 degrees C, and 51.47g fine particles were obtained (63% of yield). The weight average molecular weight by gel-permeation-chromatography (GPC) measurement of the obtained fine particles was 7300, and degree of dispersion was 1.65. Moreover, the presentation ratio of the repeat unit (1-3) / repeat unit (I-3) / repeat unit in ¹H and ¹³C-NMR analysis (III-2) was 30/12/58. Except changing the monomer to add, it is the same approach and resin (A-2) - (A-10) was obtained.

[0176] Hereafter, the structure of the repeat unit in resin (A-1) - (A-10) is shown.

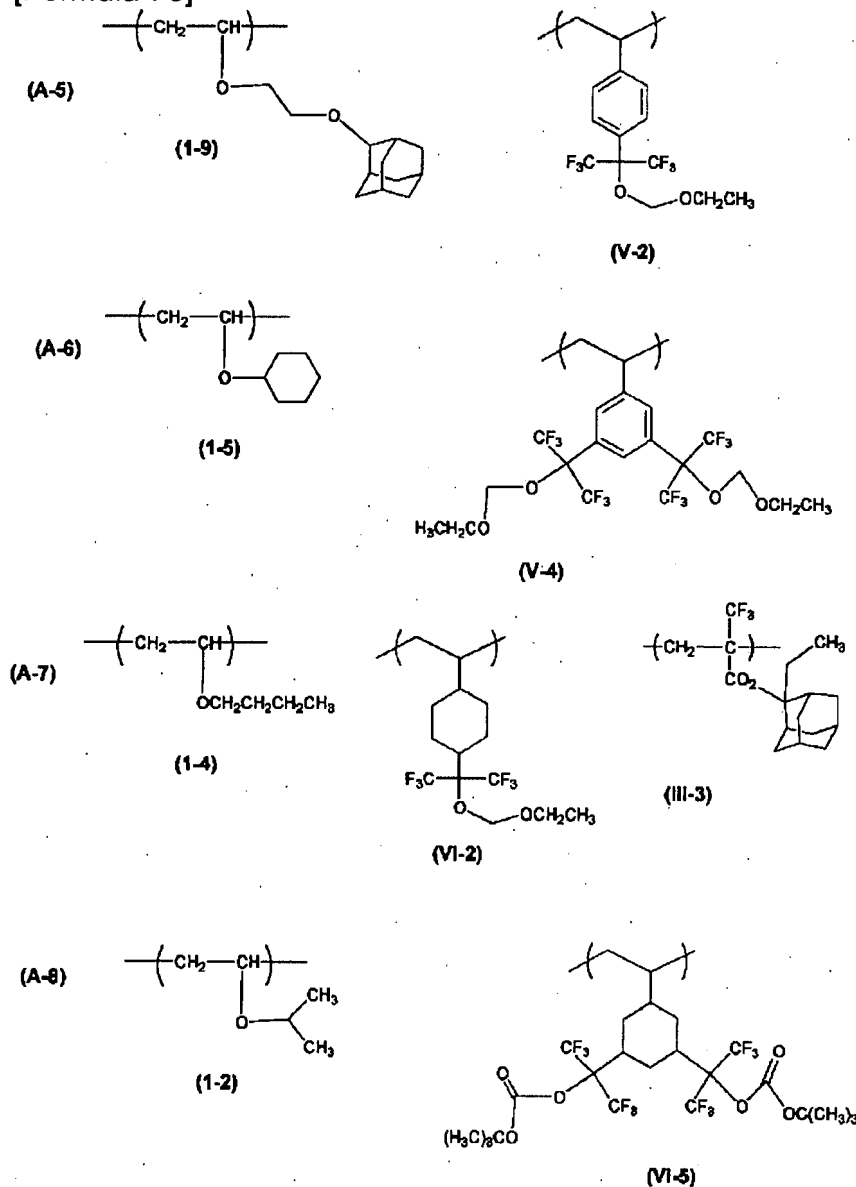
[0177]

[Formula 77]



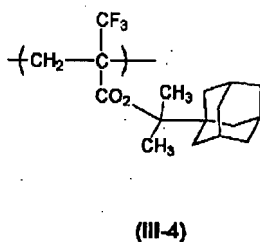
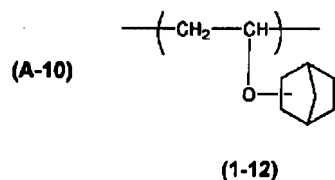
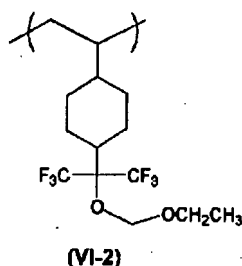
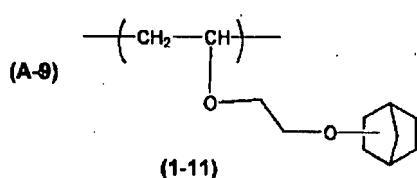
[0178]

[Formula 78]



[0179]

[Formula 79]



[0180] A resin (A-1) - (A-10) repeat unit presentation, a repeat unit mole ratio, weight average molecular weight, and degree of dispersion are shown in the following table 1.

[0181]

[Table 1]

表 1

樹脂 (A)	繰り返し単位 組成	繰り返し単位 モル比	重量 平均分子量	分散度
(A-1)	(1-1)/(I-3)/(III-2)	30/12/58	7300	1.65
(A-2)	(1-5)/(II-1)/(IV-2)	17/20/63	7700	1.52
(A-3)	(1-8)/(I-1)/(IVA-1)	19/24/57	8400	1.61
(A-4)	(1-10)/(IV-3)	39/61	7600	1.53
(A-5)	(1-9)/(V-2)	35/65	8900	1.54
(A-6)	(1-5)/(V-4)	38/62	8600	1.57
(A-7)	(1-4)/(VI-2)/(III-3)	24/40/36	8000	1.52
(A-8)	(1-2)/(VI-5)	39/61	7400	1.54
(A-9)	(1-11)/(IV-2)	44/56	8400	1.56
(A-10)	(1-12)/(III-4)	38/62	8800	1.56

[0182] The example 1 (composition of triphenylsulfonium NONAFURORO butane sulfonate (VII-4)) of <composition of photo-oxide generating agent (B)> composition

Triphenylsulfonium iodide 20g was dissolved in methanol 500ml, 12.5g of silver oxides was added to this, and it stirred at the room temperature for 4 hours. After filtering reaction mixture and removing a silver compound, NONAFUROROBUTAN sulfo nick acid 14.9g was added to this solution, and this solution was condensed. After adding diisopropyl ether 300ml to the obtained oily matter and fully stirring, the actuation except diisopropyl ether was repeated twice by decant. When reduced pressure drying of the obtained oily matter was carried out, 18g of specified substance was obtained.

[0183] The synthetic example 2 (composition of triphenylsulfonium 4-dodecylbenzene sulfonate (PAG 4-1))

Triphenylsulfonium iodide 10g was dissolved in methanol 500ml, 4.44g of silver oxides was added to this, and it stirred at the room temperature for 4 hours. After filtering reaction mixture

and removing a silver compound, 4-dodecylbenzene sulfo nick acid 4.67g was added to this solution, and this solution was condensed. After adding diisopropyl ether 300ml to the obtained oily matter and fully stirring, the actuation except diisopropyl ether was repeated twice by decant. When reduced pressure drying of the obtained oily matter was carried out, 6g of specified substance was obtained.

[0184] The synthetic example 3 (composition of triphenylsulfonium nona FURORO pentanoate (II-4f))

Triphenylsulfonium iodide 20g was dissolved in methanol 500ml, 12.5g of silver oxides was added to this, and four intervals of clear weather were agitated at the room temperature. After filtering reaction mixture and removing a silver compound, nona FURORO pentanoic acid 14.9g was added to this solution, and this solution was condensed. After adding diisopropyl ether 300ml to the obtained oily matter and fully agitating, the actuation except G SOPUROPBIRUETERU was repeated twice by decant. When reduced pressure drying of the obtained oily matter was carried out, 18g of specified substance was obtained.

[0185] measurement resin [of example and example of comparison O permeability] (A-1) - (A-10), or the following comparison resin (1) -- after dissolving 1.36g in every propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 25g and filtering with a 0.1-micrometer polytetrafluoroethylene filter, it applied on the calcium-fluoride disk by the spin coater, stoving was carried out in 120 degrees C and 5 minutes, and the film of 0.1 micrometers of thickness was obtained. It is Acton about these paint films. Absorption was measured by the CAMS-507 spectrometer and the permeability in 157nm was computed. A result is shown in the following table 2.

[0186]

[Table 2]

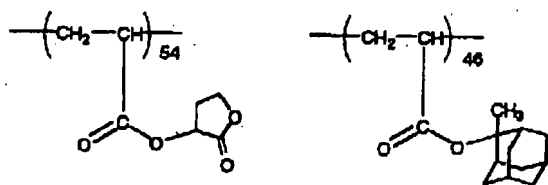
表 2

樹脂	膜厚 0.1 μ m での 157nm の 透過率 (%)
(A-1)	58
(A-2)	64
(A-3)	54
(A-4)	58
(A-5)	56
(A-6)	54
(A-7)	54
(A-8)	58
(A-9)	61
(A-10)	57
比較樹脂 (1)	24

[0187] Comparison resin (1) (weight average molecular weight 8,400)

[0188]

[Formula 80]



[0189] Table 2 shows that the permeability of the paint film using the resin of this invention has sufficient transparency for 157nm.

[0190] O Image formation nature evaluation resin (A-1) - (A-10) or following comparison resin (2) - (3) 1.2g each, By 0.024g (B1) of components shown in the following table 3, and the case, 0.006g of further (B1) components, (B-2) 0.006g of components and 0.24g of (X) non-polymer mold dissolution retardants are added. It dissolves in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 19.6g. After filtering with a 0.1-micrometer polytetrafluoroethylene filter, it applied on the silicon wafer by the spin coater, stoving was carried out for 60 seconds at 120 degrees C, and the 0.1-micrometer resist film was made to form. The dissolution contrast of the sensibility by 157nm exposure, and the exposure section / unexposed part was evaluated to this resist film using laser exposure / dissolution behavioral-analysis equipment VUVES-4500 [157nm] (Litho Tech Japan make). When sensibility here performed development for 60 seconds at 23 degrees C using the tetramethylammonium hydroxide water solution 2.38% of the weight after carrying out stoving of the silicon wafer after exposure for 90 seconds at 130 degrees C, and thickness measurement is performed after carrying out the rinse for 30 seconds and making it dry with pure water, it points out the minimum light exposure from which thickness becomes zero. Contrast here points out the inclination (tantheta) of a light exposure-dissolution rate curve. A result is shown in Table 3.

[0191]

[Table 3]

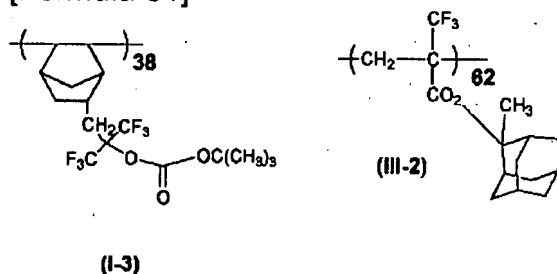
表 3

樹脂	(X) 成分	(B1) 成分	更なる (B1) 成分	(B2) 成分	感度 (mJ/cm ²)	溶解 コントラスト
(A-1)	—	(VII-4)	—	—	2.5	5.9
(A-1)	—	(VII-4)	(PAG4-1)	—	2.2	6.3
(A-2)	—	(VII-1)	—	—	2.4	5.6
(A-2)	(X-1)	(VII-1)	—	—	2.1	5.8
(A-3)	—	(VII-4)	—	—	3.0	6.2
(A-4)	—	(VII-14)	(PAG4-4)	—	3.2	5.9
(A-5)	(X-1)	(VII-1)	—	—	2.8	6.1
(A-6)	—	(VII-4)	—	—	2.7	6.5
(A-7)	(X-2)	(VII-1)	—	(II-4f)	2.5	5.8
(A-8)	—	(VII-14)	—	—	3.1	5.7
(A-9)	(X-3)	(VII-4)	(PAG4-34)	—	2.7	6.0
(A-10)	—	(VII-1)	—	(I-3f)	2.5	6.6
比較樹脂 (2)	—	(VII-4)	(PAG4-1)	—	5.3	5.2
比較樹脂 (3)	(X-1)	(VII-1)	—	—	4.6	5.1

[0192] Comparison resin (2) (weight average molecular weight 5,300)

[0193]

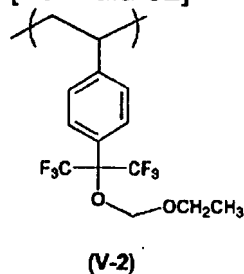
[Formula 81]



[0194] Comparison resin (3) (weight average molecular weight 9,200)

[0195]

[Formula 82]



[0196] Table 3 shows that the positive-resist constituent of this invention is high sensitivity to 157nm exposure, and its dissolution contrast is high, and it is high resolution.

[0197] O Spreading nature evaluation resin (A-1) - (A-10) or comparison resin (2) - (3) 0.024g (VII-4) of nonafluorobutane sulfonate salts of triphenylsulfonium was dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 19.6g as 1.2g each and a component (B1), it filtered with the 0.1-micrometer polytetrafluoroethylene filter, and the positive-resist constituent was prepared. Each positive-resist constituent was applied by a unit of 3 times by the spin coater on the silicon wafer which performed hexamethyldisilazane treatment, respectively, and spreading nature was evaluated. Moreover, stoving of the applied silicon wafer was carried out for 60 seconds at 120 degrees C, the thickness of five points in a wafer was measured by the interference type thickness gage, and the resist film of 0.1 micrometers of average thickness was made to form. At this time, the difference of the maximum of a thickness value and the minimum value observed by five points was calculated, and it considered as the index of spreading homogeneity. A result is shown in Table 4.

[0198]

[Table 4]

表 4

樹脂	塗布性 ^{※1}	塗布均一性 (nm)
(A-1)	○○○	3.6
(A-2)	○○○	2.3
(A-3)	○○○	3.8
(A-4)	○○○	3.4
(A-5)	○○○	2.9
(A-6)	○○○	3.6
(A-7)	○○○	3.7
(A-8)	○○○	4.3
(A-9)	○○○	4.2
(A-10)	○○○	4.7
比較樹脂 (2)	△××	15.6
比較樹脂 (3)	×△×	26.4

※1 塗布性の評価

8 回の評価の結果

○：塗布欠陥なし

△：若干悪いが問題ないレベル

×：非常に悪い（均一塗布できない）

[0199] Table 4 shows that the positive-resist constituent of this invention is excellent in spreading nature. This is presumed to be what is depended on the interaction of the polar groups in resin, or the interaction of the polar group in resin, and a substrate.

[0200]

[Effect of the Invention] The positive-resist constituent which has the good permeability over 157nm exposure, high sensitivity, and high resolving power, and was excellent in spreading nature with this invention can be offered.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-345018

(P2003-345018A)

(43) 公開日 平成15年12月3日 (2003.12.3)

(51) IntCl ¹	識別記号	F I	テラコード (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 212/14		C 0 8 F 212/14	4 J 1 0 0
216/14		216/14	
218/00		218/00	
220/24		220/24	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 55 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-149405 (P2002-149405)

(22) 出願日 平成14年5月23日 (2002.5.23)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 佐々木 知也

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 水谷 一良

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 160nm以下、具体的にはF、エキシマレーザー光 (157nm) の光源使用時に十分な透過性を示し、且つ高感度、高解像で塗布性に優れたポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 特定構造の少なくとも1種の繰返し単位と、側鎖に少なくとも1つのフッ素原子を有し、且つ酸の作用により分解する基を有する少なくとも1種の繰返し単位とを有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂及び (B) 活性光線又は放射線的作用により酸を発生する化合物含有するポジ型レジスト組成物。

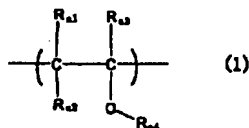
(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)で表される少なくとも1種の繰り返し単位と、側鎖に少なくとも1つのフッ素原子を有し、且つ酸の作用により分解する基を有する少なくとも1種の繰り返し単位とを有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂及び(B) 活性光線又は放射線的作用により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化1】

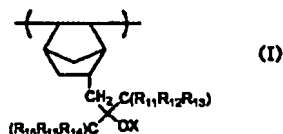


一般式(1)中、

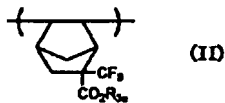
$R_{11} \sim R_{14}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 R_{14} は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアラルキル基を表す。

【請求項2】 側鎖に少なくとも1つのフッ素原子を有し、且つ酸の作用により分解する基を有する繰り返し単位が、下記一般式(1)～(VI)から選ばれたことを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

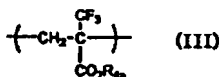
【化2】



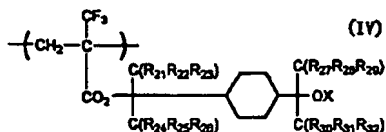
【化3】



【化4】

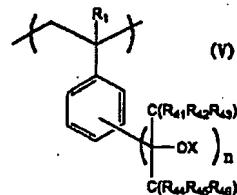


【化5】

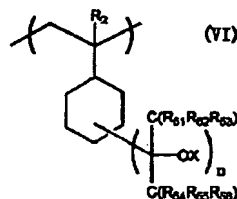


【化6】

2



【化7】



一般式(1)～(VI)中、

Xは、酸の作用により分解する基を表す。 R_1 及び R_{11} は、酸の作用により分解する基を表す。 $R_{11} \sim R_{14}$ 、 $R_{11} \sim R_{12}$ 、 $R_{11} \sim R_{13}$ 及び $R_{11} \sim R_{14}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表すが、 $R_{11} \sim R_{14}$ の内の少なくとも1つ、 $R_{11} \sim R_{12}$ の内の少なくとも1つ、 $R_{11} \sim R_{13}$ の内の少なくとも1つ及び $R_{11} \sim R_{14}$ の内の少なくとも1つはフッ素原子である。 R_2 及び R_{15} は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はトリフルオロメチル基を表す。 n は、1～5の整数を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超LSI、高容量マイクロチップの製造などのマイクロリソグラフィプロセスや、その他のフォトファブ리케이션プロセスに好適に用いられる感光性樹脂組成物に関するものである。更に詳しくは、160nm以下の真空紫外光を使用して高精細化したパターンを形成し得るポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造においては、クオーターミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光源の短波長化が知られている。

【0003】

例えば64Mビットまでの集積度の半導体素子の製造には、現在まで高圧水銀灯のi線(365nm)が光源として使用されてきた。この光源に対応するポジ型レジストとしては、ノボラック樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物を含む組成物が、数多く開発され、0.3μm程度までの線幅の加工においては十分な成果をおさめてきた。また256Mビット以上集積度の半導体素子の製造には、i線に代わりKrFエキシマレーザー光(248nm)が露光光源として採用されてきた。更に1Gビット以上の集積度の半導体製造

を目的として、近年より短波長の光源であるArFエキシマレーザー光(193nm)の使用、更には0.1μm以下のパターンを形成する為にF2エキシマレーザー光(157nm)の使用が検討されている。

【0004】これら光源の短波長化に合わせ、レジスト材料の構成成分及びその化合物構造も大きく変化している。KrFエキシマレーザー光による露光用のレジスト組成物として、248nm領域での吸収の小さいポリ(ヒドロキシシチレン)を基本骨格とし酸分解基で保護した樹脂を主成分として用い、遠紫外光の照射で酸を発生する化合物(光酸発生剤)を組み合わせた組成物、所謂化学増幅型レジストが開発されてきた。

【0005】また、ArFエキシマレーザー光(193nm)露光用のレジスト組成物として、193nmに吸収を持たない脂環式構造をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した酸分解性樹脂を使用した化学増幅型レジストが開発されてきている。

【0006】F₂エキシマレーザー光(157nm)に対しては、上記脂環式樹脂においても157nm領域の吸収が大きく、目的とする0.1μm以下のパターンを得るには不十分であることが判明し、これに対し、フッ素原子(パーフルオロ構造)を導入した樹脂が157nmに十分な透明性を有することがProc. SPIE. Vol.3678, 13頁(1999)にて報告され、有効なフッ素樹脂の構造がProc. SPIE. Vol.3999, 330頁(2000)、同357頁(2000)、同365頁(2000)、WO-00/17712号等に提案され、フッ素含有樹脂を含有するレジスト組成物の検討がなされてきている。

【0007】しかしながら、これらのレジストは、157nmにおける透明性や、感度、解像力等の諸性能を満足するものではなかった。また、これらのレジストは塗布性が悪いという問題を有していた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、160nm以下、特にF₂エキシマレーザー光(157nm)の露光光源の使用に好適な感光性樹脂組成物を提供することであり、具体的には157nmの光源使用時に十分な透過性を示し、且つ高感度、高解像で塗布性に優れたポジ型レジスト組成物を提供することである。

【0009】

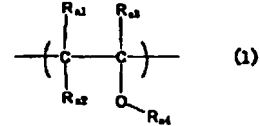
【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明の目的が以下の特定の組成物を使用することで達成されることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明は下記構成である。

【0010】(1) (A) 下記一般式(1)で表される少なくとも1種の繰り返し単位と、側鎖に少なくとも1つのフッ素原子を有し、且つ酸の作用により分解する基を有する少なくとも1種の繰り返し単位とを有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大す

る樹脂及び(B) 活性光線又は放射線の作用により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【0011】

【化8】

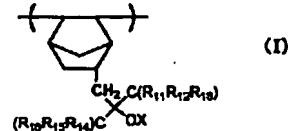


【0012】一般式(1)中、R₁₁~R₂₂は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。R₁₁は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアラルキル基を表す。

【0013】(2) 側鎖に少なくとも1つのフッ素原子を有し、且つ酸の作用により分解する基を有する繰り返し単位が、下記一般式(1)~(VI)から選ばれたことを特徴とする(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0014】

【化9】



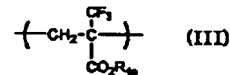
【0015】

【化10】



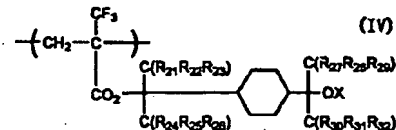
【0016】

【化11】



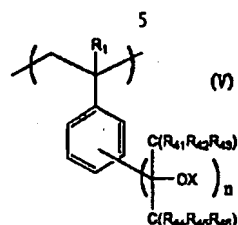
40 【0017】

【化12】



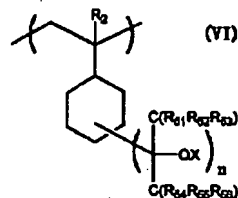
【0018】

【化13】



【0019】

【化14】



【0020】一般式(1)～(VI)中、Xは、酸の作用により分解する基を表す。R₁及びR₂は、酸の作用により分解する基を表す。R₁₁～R₁₄、R₂₁～R₂₄、R₃₁～R₃₄及びR₄₁～R₄₄は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表すが、R₁₁～R₁₄の内の少なくとも1つ、R₂₁～R₂₄の内の少なくとも1つ、R₃₁～R₃₄の内の少なくとも1つ及びR₄₁～R₄₄の内の少なくとも1つはフッ素原子である。R₁及びR₂は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はトリフルオロメチル基を表す。nは、1～5の整数を表す。

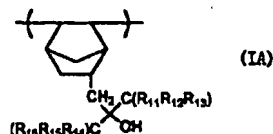
【0021】以下、更に、本発明の好ましい実施の態様を挙げる。

(3) 一般式(1)中のR₁が、フッ素原子を有することを特徴とする(1)又は(2)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0022】(4) (A)成分の樹脂が、更に、下記一般式(IA)、(IVA)、(VA)及び(VIA)で表される繰り返し単位の群から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を有することを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

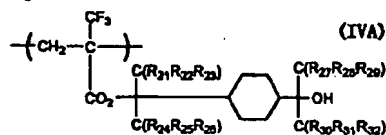
【0023】

【化15】



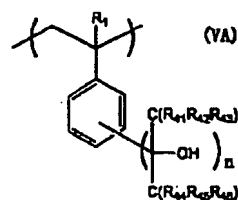
【0024】

【化16】



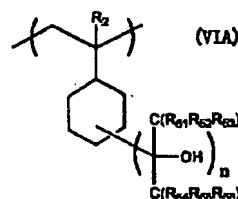
【0025】

【化17】



【0026】

【化18】



【0027】一般式(IA)、(IVA)、(VA)及び(VIA)中、R₁₁～R₁₄、R₂₁～R₂₄、R₃₁～R₃₄及びR₄₁～R₄₄は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表すが、R₁₁～R₁₄の内の少なくとも1つ、R₂₁～R₂₄の内の少なくとも1つ、R₃₁～R₃₄の内の少なくとも1つ及びR₄₁～R₄₄の内の少なくとも1つはフッ素原子である。R₁及びR₂は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はトリフルオロメチル基を表す。nは、1～5の整数を表す。

【0028】(5) 更に、(X)非ポリマー型溶解抑制剤を含有することを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0029】(6) (B)成分として、(B1)活性光線又は放射線的作用により有機スルホン酸を発生する化合物を含有することを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0030】(7) 活性光線又は放射線的作用により有機スルホン酸を発生する化合物として、(B1)活性光線又は放射線的作用により少なくとも1つのフッ素原子を有する有機スルホン酸を発生する化合物と、活性光線又は放射線的作用によりフッ素原子をもたない有機スルホン酸を発生する化合物とをそれぞれ1種以上含有することを特徴とする(6)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0031】(8) (B)成分として、(B1)成分に加えて、更に、(B2)活性光線又は放射線的作用によりカルボン酸を発生する化合物を含有することを特徴とする(6)又は(7)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0032】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【1】樹脂(A)

50 本発明のポジ型レジスト組成物は、前記一般式(1)で

表される少なくとも1種の繰り返し単位と、側鎖に少なくとも1つのフッ素原子を有し、且つ酸の作用により分解する基を有する少なくとも1種の繰り返し単位とを有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が增大する樹脂（「樹脂(A)」ともいう）を含有する。

【0033】一般式(1)中、 $R_{11} \sim R_{13}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 R_{11} は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアラールキル基を表す。

【0034】 $R_{11} \sim R_{13}$ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。 $R_{11} \sim R_{13}$ のアルキル基は、炭素数1~3の直鎖状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等を挙げることができる。 $R_{11} \sim R_{13}$ のアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、フッ素原子等を挙げることができる。

【0035】 R_{11} のアルキル基としては、炭素数1~30個、好ましくは炭素数1~20個、より好ましくは炭素数1~15個の直鎖状、分岐状及び環状アルキル基を挙げることができる。直鎖状及び分岐状アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基等を挙げることができる。環状アルキル基は、単環型でもよく、多環型でもよい。単環型としては、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ピネン基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。尚、環状アルキル基は、環を構する炭素原子の一部が酸素原子、

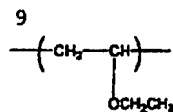
硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたものも含むものとする。 R_{11} のアリール基としては、炭素数6~30個、好ましくは炭素数6~20個、より好ましくは炭素数6~15個のアリール基を挙げることができる。例えば、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9,10-ジメトキシアントリル基等を挙げることができる。アラールキル基としては、炭素数7~30個、好ましくは炭素数7~20個、より好ましくは炭素数7~15個のアラールキル基を挙げることができる。例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。 R_{11} のアルキル基、アラールキル基は、それぞれ途中に-O-、-S-、-CO₂-、-CO-を有していてもよい。 R_{11} が有していてもよい置換基としては、例えば、フッ素原子等のハロゲン原子、アルコキシ基、ヒドロキシ基、シアノ基等を挙げることができる。アルコキシ基のアルキル基としては、上記と同様のアルキル基を挙げることができる。 R_{11} 中で、一般式(1)の酸素原子に結合する炭素は、1級又は2級炭素であることが好ましい。 R_{11} 中にフッ素原子を有することが透明性の観点から好ましい。

【0036】一般式(1)で表される繰り返し単位に相当する単量体は、市販のビニルエーテルを用いることができる。また、一般式(1)で表される繰り返し単位に相当する単量体を合成する場合は、例えば、クロロエチルビニルエーテルと各種アルコールとの縮合反応や、入手容易なビニルエーテルと各種アルコールとを、Hg、Pd等の触媒を用いたエーテル交換反応により合成できる。

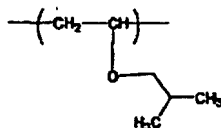
【0037】以下、一般式(1)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0038】

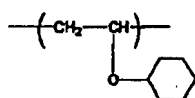
【化19】



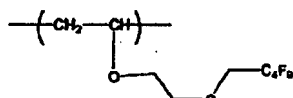
(1-1)



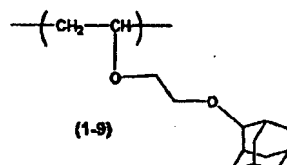
(1-3)



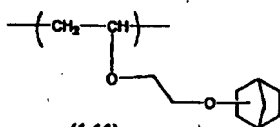
(1-5)



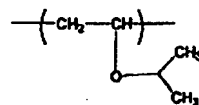
(1-7)



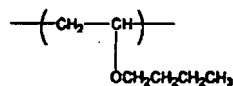
(1-9)



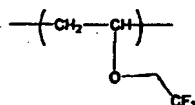
(1-11)



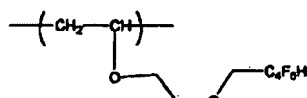
(1-2)



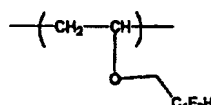
(1-4)



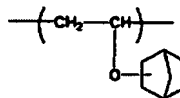
(1-6)



(1-8)



(1-10)



(1-12)

【0039】側鎖に少なくとも1つのフッ素原子を有し、且つ酸の作用により分解する基を有する繰り返し単位としては、例えば、前記一般式(Ⅰ)～(ⅤⅠ)で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【0040】一般式(Ⅰ)～(ⅤⅠ)中、Xは、酸の作用により分解する基を表す。R₁及びR₂は、酸の作用により分解する基を表す。R₁₁～R₁₆、R₂₁～R₂₆、R₃₁～R₃₆及びR₄₁～R₄₆は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表すが、R₁₁～R₁₆の内の少なくとも1つ、R₂₁～R₂₆の内の少なくとも1つ、R₃₁～R₃₆の内の少なくとも1つ及びR₄₁～R₄₆の内の少なくとも1つはフッ素原子である。R₁及びR₂は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はトリフルオロメチル基を表す。nは、1～5の整数を表す。

【0041】Xの酸の作用により分解する基(酸分解性

基)としては、酸により分解する基であれば限定されるものではないが、例えば、 $-\text{C}(\text{R}_{111})(\text{R}_{112})(\text{R}_{113})$ 、 $-\text{C}(\text{R}_{111})(\text{R}_{112})(\text{OR}_{114})$ 、 $-\text{CO}-\text{OC}(\text{R}_{111})(\text{R}_{112})(\text{R}_{113})$ で示される基が好ましい。R₁及びR₂の酸の作用により分解する基(酸分解性基)としては、酸により分解する基であれば限定されるものではないが、例えば、 $-\text{C}(\text{R}_{111})(\text{R}_{112})(\text{R}_{113})$ 、 $-\text{C}(\text{R}_{111})(\text{R}_{112})(\text{OR}_{114})$ で示される基が好ましい。R₁₁₁～R₁₁₄は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアラルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。R₁₁₁及びR₁₁₂は、それぞれ独立して、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。R₁₁₃は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有してい

てもよいアラルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。 R_{111} 、 R_{112} 、 R_{113} のうちの2つ、又は R_{111} 、 R_{112} 、 R_{113} のうちの2つが結合して環を形成してもよい。

【0042】酸分解性基に於けるアルキル基、アラルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよく、前記一般式(1)の R_{11} で説明したアルキル基、アラルキル基及びアリール基と同様のものを挙げることができる。アルケニル基としては、置換基を有していてもよく、通常炭素数2～6個の、好ましくは炭素数2～4個の、直鎖又は分岐のアルケニル基が挙げられ、例えば、エチニル基、2-メチルエチニル基等が挙げられる。有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。アルコキシ基としては、通常炭素数1～10個の、好ましくは炭素数1～6個の、直鎖、分岐、環状のアルコキシ基が挙げられる。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、i-プロポキシ基、ブ*

*トキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基等が挙げられる。

【0043】樹脂(A)は、酸の作用により分解する基が、酸の作用により分解してヒドロキシル基、カルボキシル基等の親水性基が形成されることにより、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する。

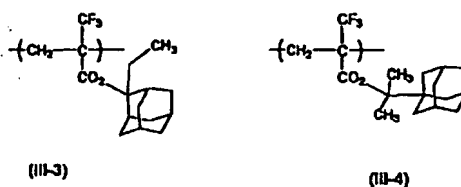
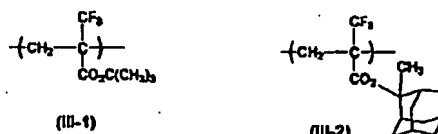
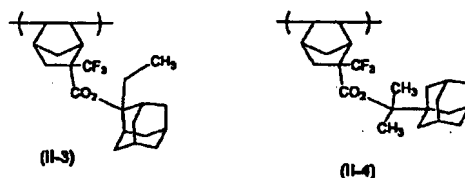
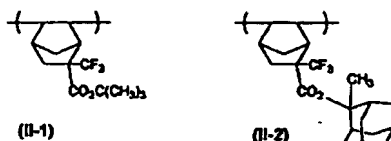
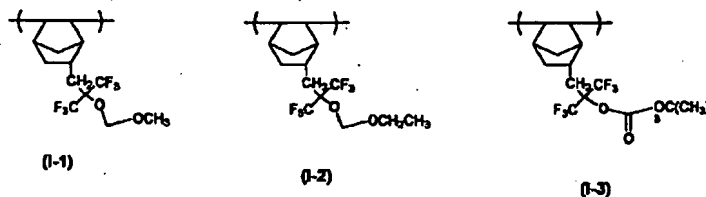
【0044】 R_1 及び R_2 のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

10 【0045】 $R_{11} \sim R_{13}$ 、 $R_{11} \sim R_{12}$ 、 $R_{11} \sim R_{13}$ 、 $R_{11} \sim R_{13}$ のアルキル基としては、前記一般式(1)の R_{11} で説明したアルキル基と同様のものを挙げることができる。

【0046】以下、一般式(I)～(VI)で表される繰返し単位的具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

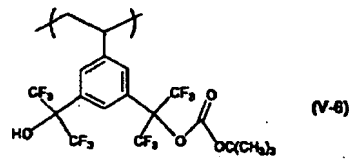
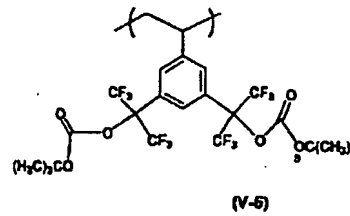
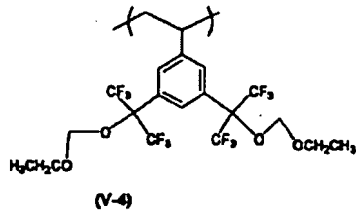
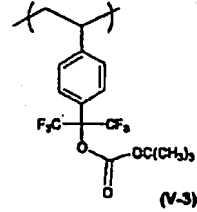
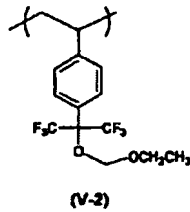
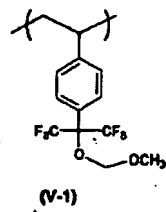
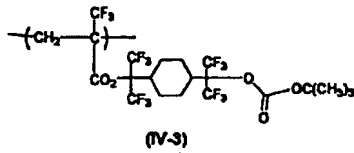
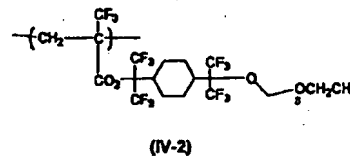
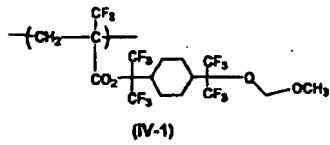
【0047】

【化20】



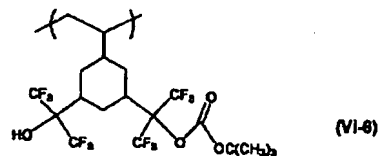
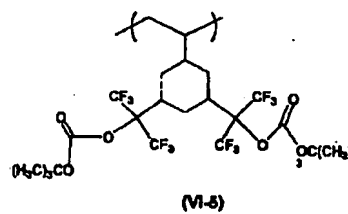
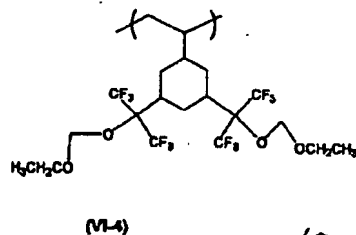
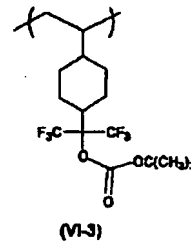
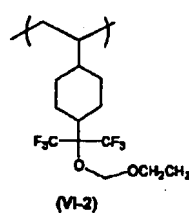
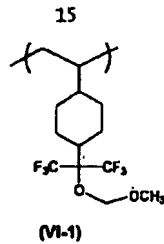
[0048]

* * [化21]



[0049]

[化22]



【0050】樹脂(A)は、更に、前記一般式(I A)、(I VA)、(V A)及び(V I A)で表される繰返し単位の群から選ばれた少なくとも1種の繰返し単位を有していてもよい。

【0051】一般式(I A)、(I VA)、(V A)及び(V I A)中、 $R_{11} \sim R_{16}$ 、 $R_{11} \sim R_{12}$ 、 $R_{11} \sim R_{16}$ 及び $R_{11} \sim R_{16}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表すが、 $R_{11} \sim R_{16}$ の内の少なくとも1つ、 $R_{11} \sim R_{12}$ の内の少なくとも1つ、 $R_{11} \sim R_{16}$ の内の少なくとも1つ及び $R_{11} \sim R_{16}$ の内の少なくとも1つはフッ素原子である。 R_1 及び R_2 は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はトリフルオロメチル基を表す。 n は、1~5の整数を表

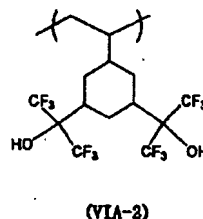
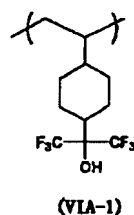
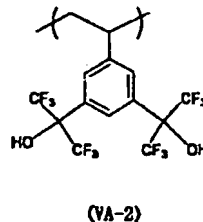
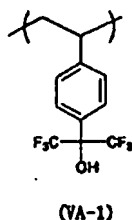
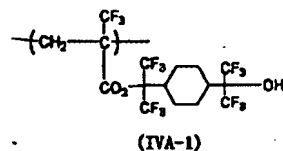
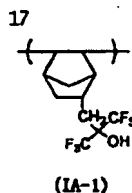
す。

【0052】一般式(I A)、(I VA)、(V A)及び(V I A)に於ける $R_{11} \sim R_{16}$ 、 $R_{11} \sim R_{12}$ 、 $R_{11} \sim R_{16}$ 及び $R_{11} \sim R_{16}$ は、一般式(I)、(I V)、(V)及び(V I)に於ける $R_{11} \sim R_{16}$ 、 $R_{11} \sim R_{12}$ 、 $R_{11} \sim R_{16}$ 及び $R_{11} \sim R_{16}$ と同義である。一般式(V A)及び(V I A)に於ける R_1 及び R_2 は、一般式(V)及び(V I)に於ける R_1 及び R_2 と同義である。

【0053】以下、一般式(I A)、(I VA)、(V A)、(V I A)で表される繰返し単位の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0054】

【化23】



【0055】樹脂(A)は、上記のような繰り返し単位以外に、更に、他の重合性モノマーを共重合させても良い。

【0056】使用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、上記以外の 30 アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

【0057】一般式(1)で表される繰り返し単位の含量は、樹脂(A)中において、一般的に1~95モル%、好ましくは3~80モル%、更に好ましくは5~75モル%の範囲で使用される。側鎖に少なくとも1つのフッ素原子を有し、且つ酸の作用により分解する基を有する繰り返し単位の含量は、樹脂(A)中において、一般的に3~90モル%、好ましくは5~80モル%、更に好ましくは8~70モル%の範囲で使用される。一般式(IA)、(IVA)、(VA)又は(VIA)で表される繰り返し単位の含量は、樹脂(A)中において、一般的に0~80モル%、好ましくは3~70モル%、更に好ましくは5~60モル%の範囲で使用される。

【0058】上記繰り返し単位は、各々1種で使用する 50 も良いし、複数を混合して用いても良い。樹脂(A)の好ましい分子量は、質量平均で1,000~200,000

00であり、更に好ましくは3,000~200,000の範囲で使用される。最も好ましくは3,000より50,000である。分子量分布(分散度Mw/Mn)は1~10であり、好ましくは1~3、更に好ましくは1~2の範囲のものが使用される。最も好ましくは1~1.7である。分子量分布の小さいものほど塗布性、感度、コントラストに優れる。本発明においては、分子量が1000以下の樹脂の割合が20質量%以下であることが好ましく、より好ましくは15質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下である。また、樹脂(A)中の残存モノマーの割合は10質量%以下が好ましく、より好ましくは7質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である。

【0059】樹脂(A)の添加量は組成物の全固形分を基準として、一般的に50~99.5質量%、好ましくは60~98質量%、更に好ましくは65~95質量%の範囲で使用される。

【0060】樹脂(A)は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括であるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレン

グリコールモノメチルエーテルアセテートのような、各種モノマーを溶解させ得る溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は20質量%以上であり、好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは40質量%以上である。反応温度は10℃～150℃であり、好ましくは30℃～120℃、さらに好ましくは50～100℃である。尚、モノマーによってはアニオン重合を利用した場合により好適に合成できる。重合法については、日本化学会編「実験化学講座28、高分子合成」（丸善）、日本化学会編「新実験化学講座19、高分子化学」（丸善）に記載されている。なお、ラジカル重合の場合、反応容器を密閉して加圧条件で行った方がより好適に合成できる場合もある。また、モノマーによってはパラジウムなどの遷移金属触媒を用いて重合した場合により好適に合成できる。

【0081】樹脂(A)中に含まれるNa、K、Ca、Fe、Mg等のメタル成分は、少量であることが好ましい。具体的には、樹脂中に含まれるメタル種含有量は、各300ppb以下であることが好ましく、より好ましくは200ppb以下、さらに好ましくは100ppb以下である。

【0082】樹脂(A)の酸価は、 $0.05 \times 10^{-1} \sim 6.0 \times 10^{-1} \text{ mol/g}$ であることが好ましい。より好ましくは $0.1 \times 10^{-1} \sim 5.0 \times 10^{-1} \text{ mol/g}$ 、特に好ましくは $0.2 \times 10^{-1} \sim 4.4 \times 10^{-1} \text{ mol/g}$ である。

【0083】[2]活性光線又は放射線の作用により酸を発生する化合物

本発明のポジ型レジスト組成物には、活性光線又は放射線、特にF₂エキシマレーザー光の作用により酸を発生する化合物を含有する。

【0084】活性光線又は放射線の作用により、酸を発生する化合物は、一般に、活性光線又は放射線の作用により分解して酸を発生する化合物（光酸発生剤）として使用されているものから選択することができる。即ち、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光（400～200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光）、ArFエキシマレーザー光、F₂エキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びこれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0085】このような化合物としては、たとえばS. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bai et al, Polymer, 21, 423(1980)等に記

載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同Re 27,992号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、同339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73(1985)、J. V. Crivello et al., J. Org. Chem., 43, 3055(1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789(1984)、J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279(1985)、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047(1979)等に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, J. Rad. Curing, 13(4), 26(1986)、T. P. Gill et al, Inorg. Chem., 19, 3007(1980)、D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753(1987)、E. Reichmanis et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1(1985)、Q. Q. Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317(1987)、B. Amit et al, Tetrahedron Lett., (24)2205(1973)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., 3571(1965)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695(1975)、M. Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、J. W. Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170(1988)、S. C. Busman et al, J. Imaging Technol., 11(4), 191(1985)、H. M. Houlth an et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972)、S. Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985)

5). E. Reidmanis et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6). F. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21,2001(1988). 欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のO-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8). G. Berner et al, J. Rad. Curing, 13(4). W. J. Mijs et al, Coating Technol., 55(697),45(1983). Akzo. H. Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3). 欧州特許第0199,672号、同84515号、同044,115号、同618,564号、同0101,122号、米国特許第4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物等を挙げることができる。

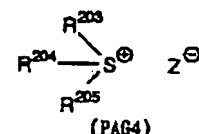
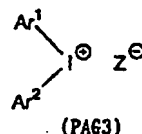
【0066】本発明に於いては、(B) 活性光線又は放射線の作用により酸を発生する化合物として、(B1) 活性光線又は放射線の作用により有機スルホン酸を発生する化合物を使用することが好ましい。本発明に於いては、活性光線又は放射線の作用により有機スルホン酸を発生する化合物として、(B1) 活性光線又は放射線の作用により少なくとも1つのフッ素原子を有する有機スルホン酸を発生する化合物と、活性光線又は放射線の作用によりフッ素原子をもたない有機スルホン酸を発生する化合物とをそれぞれ1種以上使用することが好ましい。また、本発明に於いては、(B) 活性光線又は放射線の作用により酸を発生する化合物として、(B1) 活性光線又は放射線の作用により有機スルホン酸を発生する化合物に加えて、更に、(B2) 活性光線又は放射線の作用によりカルボン酸を発生する化合物を使用することが好ましい。活性光線又は放射線の作用によりカルボン酸を発生する化合物としては、活性光線又は放射線の作用により少なくとも1つのフッ素原子を有するカルボン酸を発生する化合物と、活性光線又は放射線の作用によりフッ素原子をもたないカルボン酸を発生する化合物とを挙げることができる。

【0067】(a) 活性光線又は放射線の作用により少なくとも1つのフッ素原子を有する有機スルホン酸を発生する化合物

活性光線又は放射線の作用により少なくとも1つのフッ素原子を有する有機スルホン酸を発生する化合物としては、例えば、下記の一般式(PAG3)で表されるヨードニウム塩、または一般式(PAG4)で表されるスルホニウム塩を挙げることができる。

【0068】

【化24】



【0069】式中、Ar¹、Ar²は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。R²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Z⁻は、少なくとも1つのフッ素原子を有するスルホン酸アニオンを示す。またR²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵のうちの2つおよびAr¹、Ar²はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

【0070】Ar¹、Ar²、R²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵としてのアリール基としては、好ましくは、炭素数6~14のアリール基、アルキル基としては、好ましくは炭素数1~8のアルキル基である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキル基、炭素数2~9のアルコキシカルボニル基、炭素数2~9のアルキルカルボニルアミノ基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子及びフェニルチオ基であり、アルキル基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数5~14のアリール基、炭素数6~15のアリールカルボニル基、カルボキシ基及びハロゲン原子を挙げることができる。

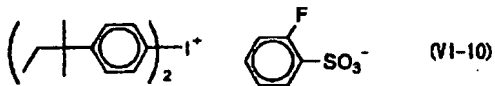
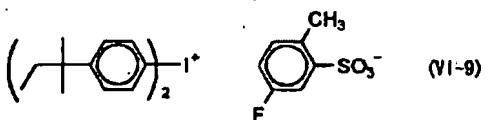
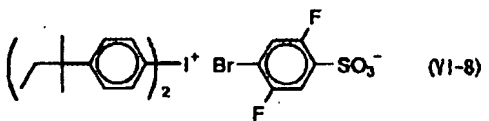
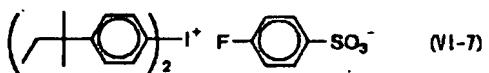
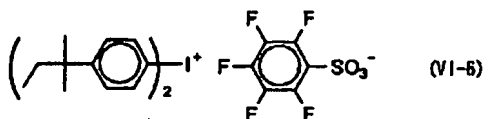
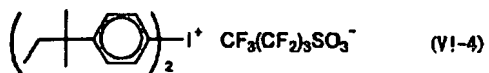
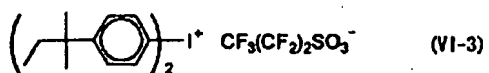
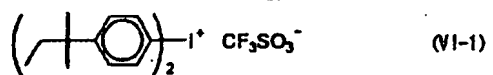
【0071】Z⁻のスルホン酸アニオンとしては、好ましくは、少なくとも1つのフッ素原子を有する炭素数1~20の脂肪族炭化水素及び炭素数5~20の芳香族炭化水素を挙げることができる。これらは置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、炭素数1~10のフッ素置換していてもよいアルコキシ基、炭素数2~11のフッ素置換していてもよいアルコキシカルボニル基、フェニルアミノ基、フェニルカルボニル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基を挙げることができる。芳香族炭化水素に対しては、さらに炭素数1~15のアルキル基を挙げることができる。

【0072】以下に具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0073】

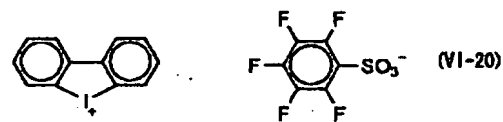
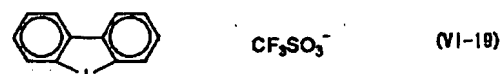
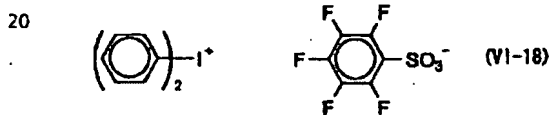
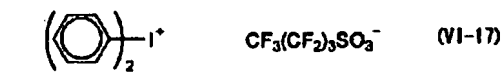
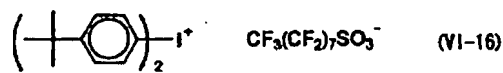
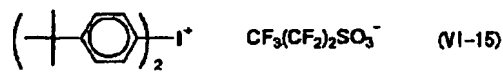
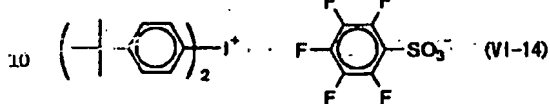
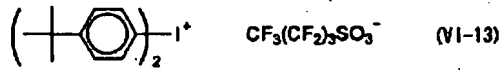
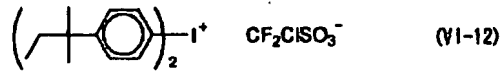
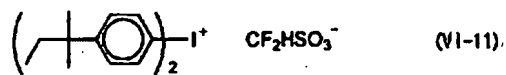
【化25】

23



[0074]
[化26]

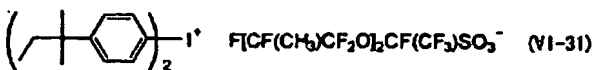
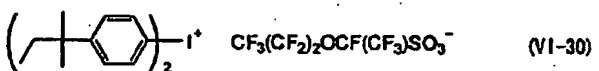
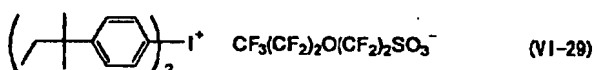
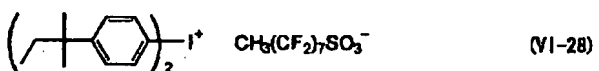
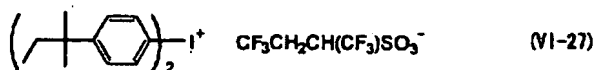
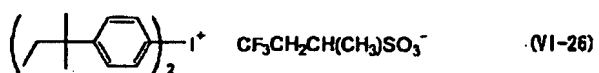
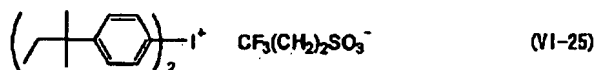
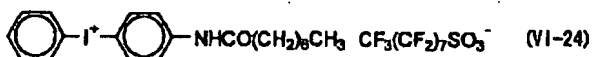
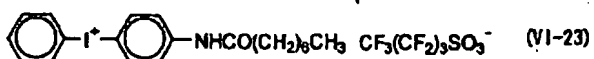
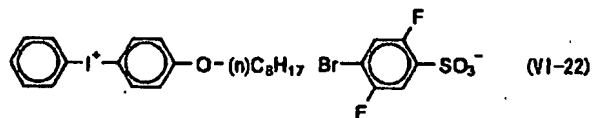
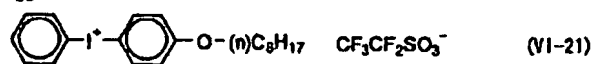
24



[0075]
[化27]

25

26



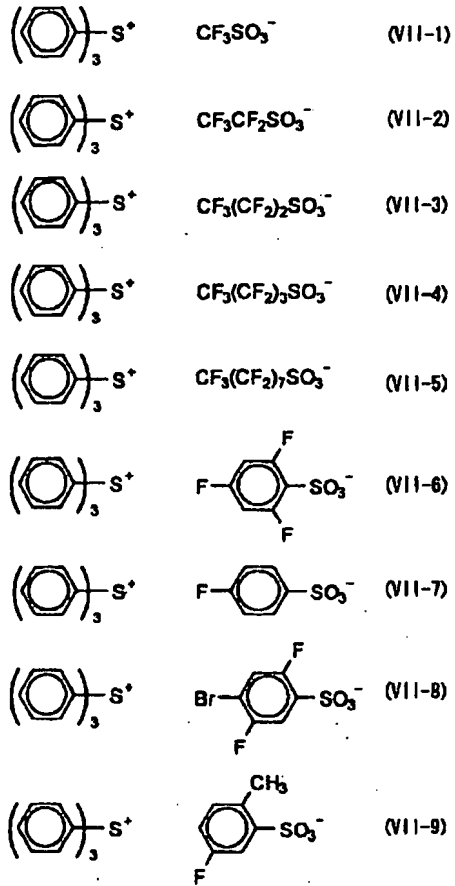
[0076]

[化28]

(15)

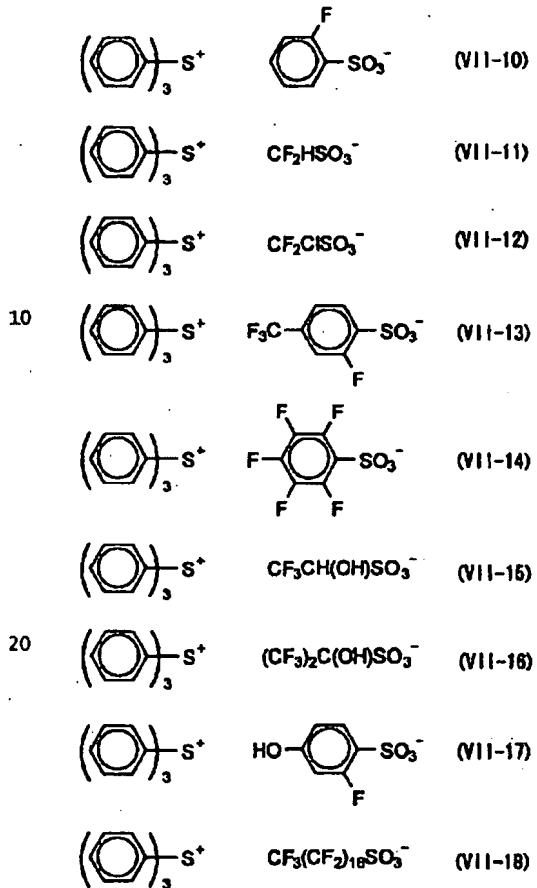
特開 2003-345018

27



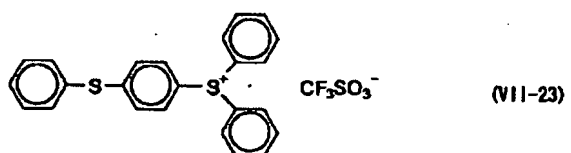
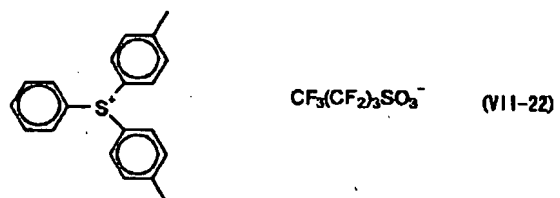
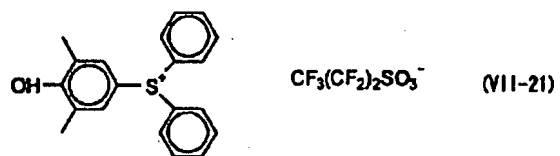
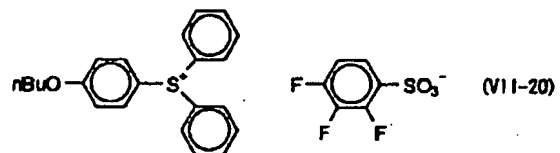
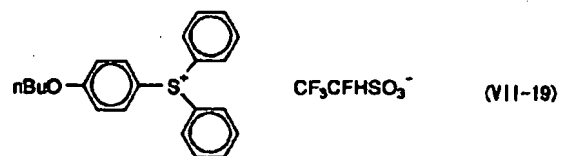
[0077]
[化29]

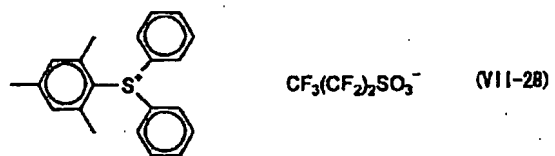
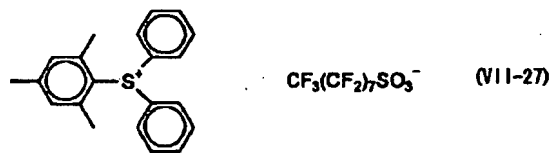
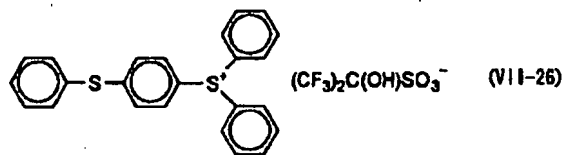
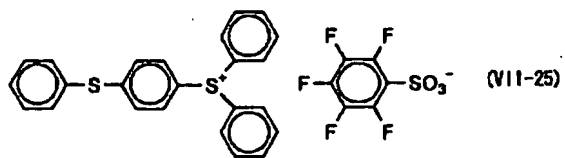
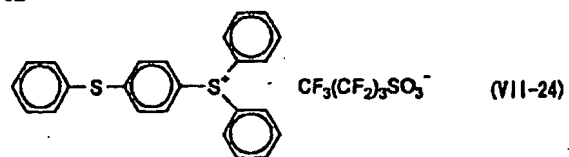
28



[0078]
[化30]

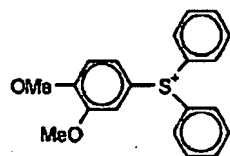
30



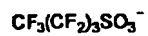
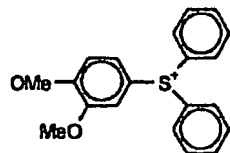


[0080]

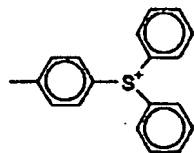
[化32]



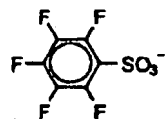
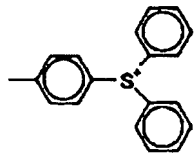
(VII-29)



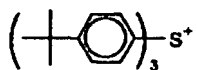
(VII-30)



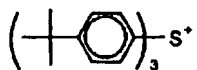
(VII-31)



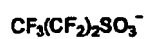
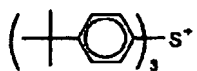
(VII-32)



(VII-33)



(VII-34)



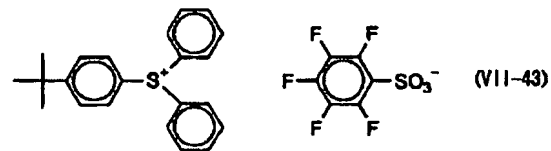
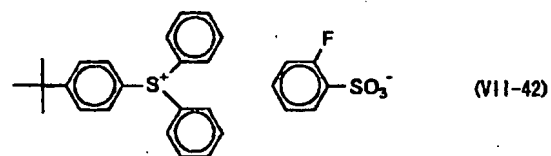
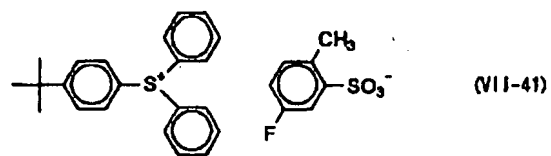
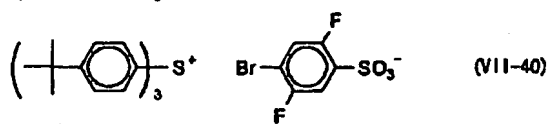
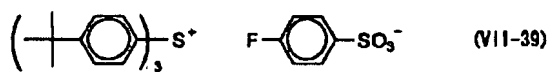
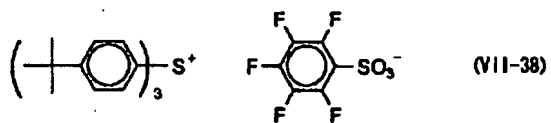
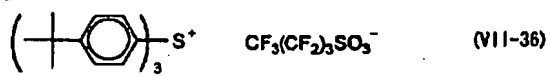
(VII-35)

【0081】

【化33】

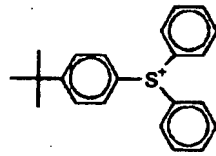
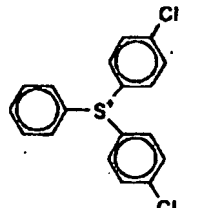
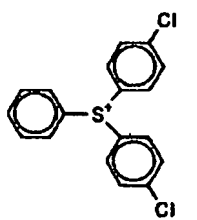
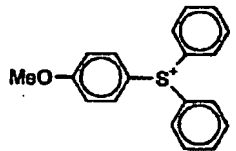
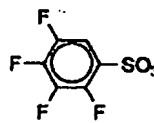
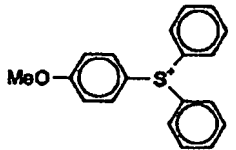
35

36



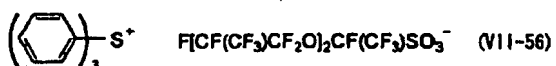
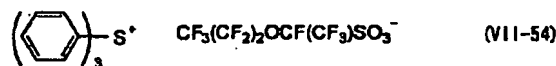
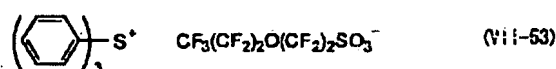
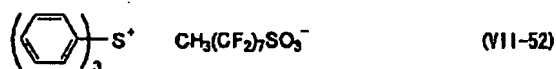
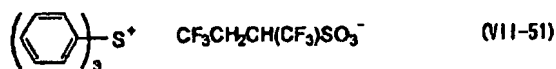
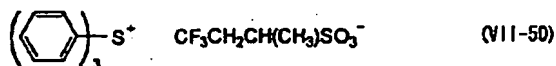
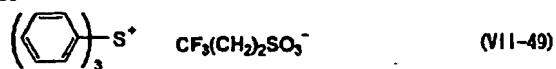
[0082]

[化34]


 $\text{CF}_2\text{ClSO}_3^-$ (VII-44)

 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$ (VII-45)

 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ (VII-46)


 SO_3^- (VII-47)

 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3^-$ (VII-48)

[0083]

[化35]



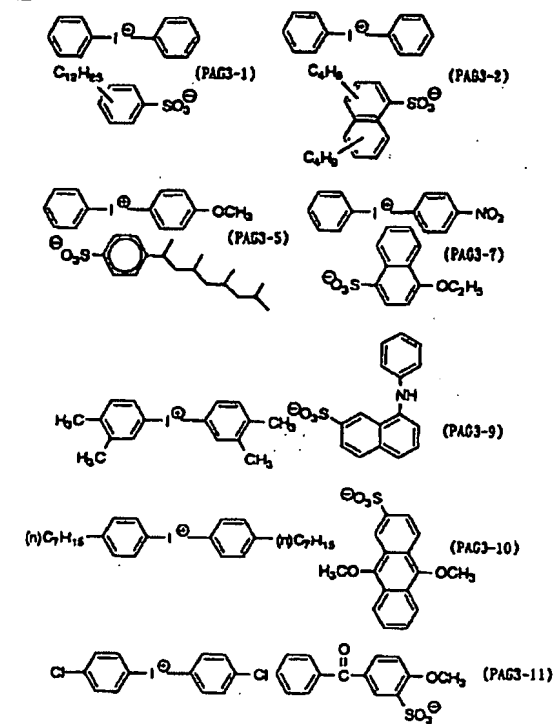
【0084】〔b〕活性光線又は放射線の作用によりフッ素をもたない有機スルホン酸を発生する化合物
 活性光線又は放射線の作用によりフッ素をもたない有機スルホン酸を発生する化合物として、例えば、先の一般式（PAG3）及び（PAG4）において、Z⁻がフッ素原子をもたないスルホン酸アニオンであるヨードニウ

ム塩及びスルホニウム塩を挙げることができる。

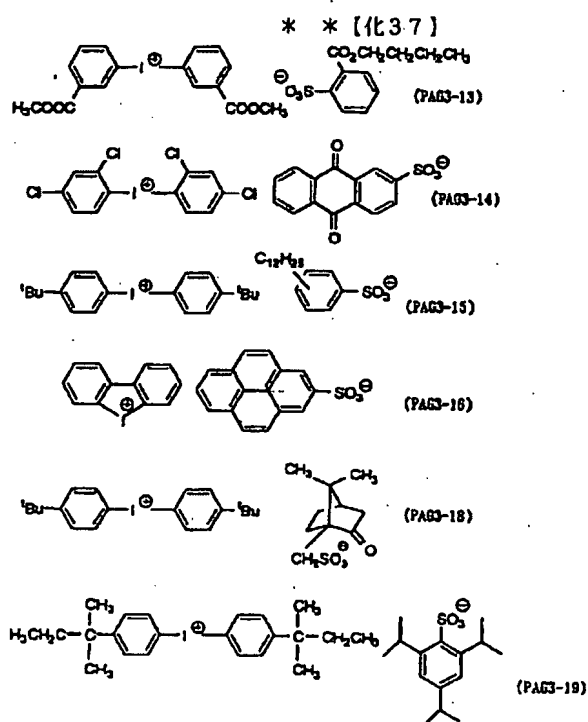
【0085】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0086】

〔化36〕



【0087】



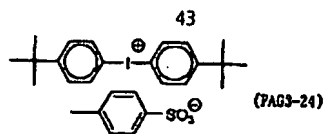
【0088】

【化38】

(23)

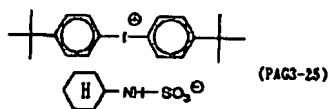
特開2003-345018

44



* [0090]

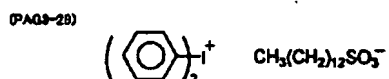
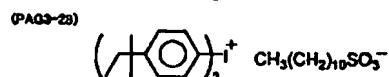
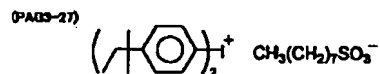
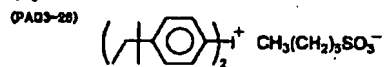
[化40]



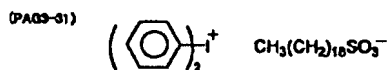
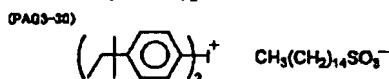
[0089]

10

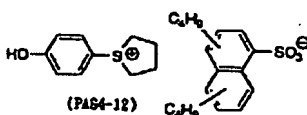
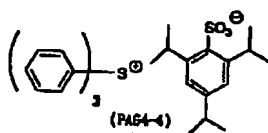
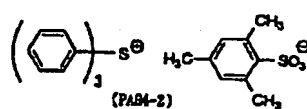
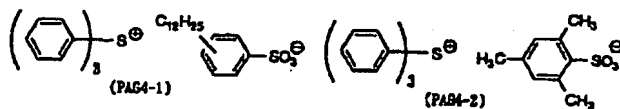
[化39]



20



*

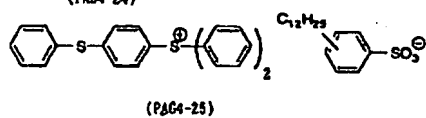
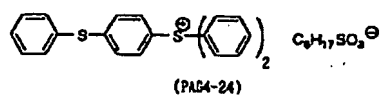
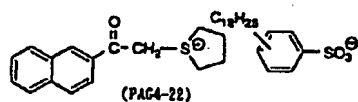
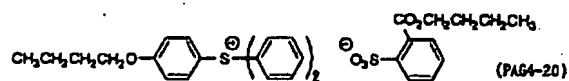
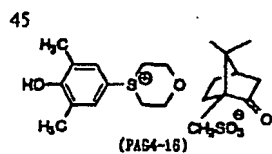


[0081]

[化41]

(24)

46

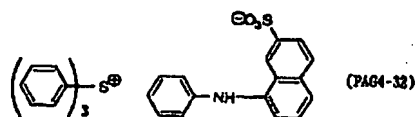
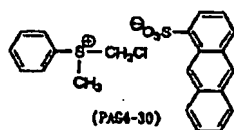
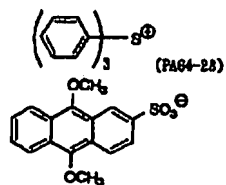
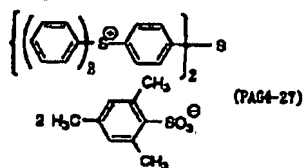


[0092]

20 [0093]

[化42]

[化43]

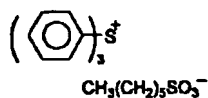


30

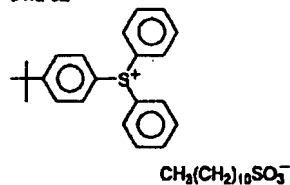
40

47

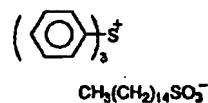
(PA04-33)



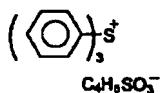
(PA0-35)



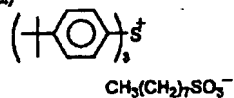
(PA04-37)



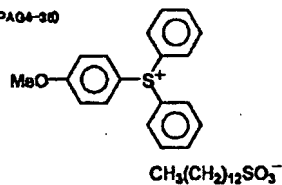
(PA04-39)



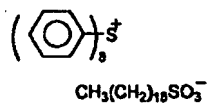
(PA04-34)



(PA04-36)



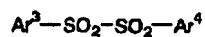
(PA04-38)



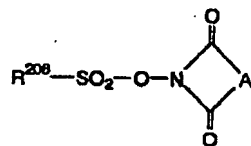
【0094】また、活性光線又は放射線の作用によりフッ素をもたない有機スルホン酸を発生する化合物として、下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体又は一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体を挙げることができる。

【0095】

【化44】



(PAG5)



(PAG6)

【0096】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{208} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

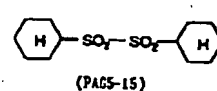
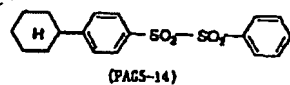
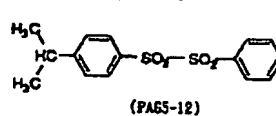
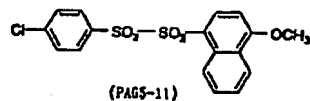
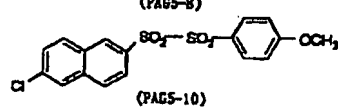
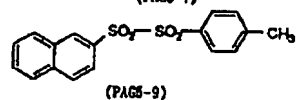
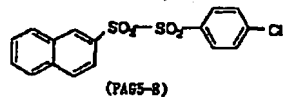
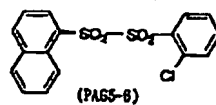
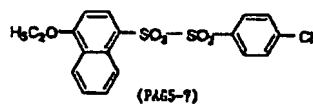
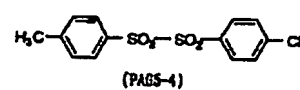
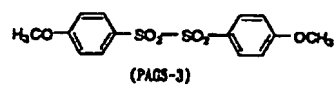
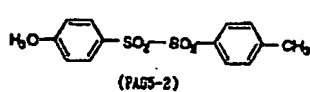
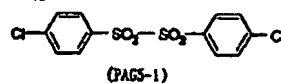
【0097】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0098】

【化45】

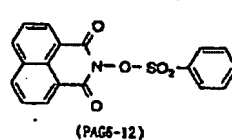
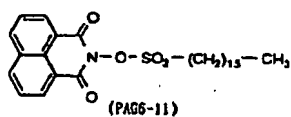
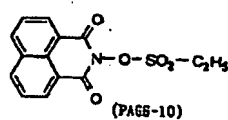
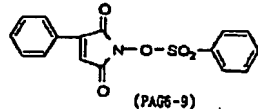
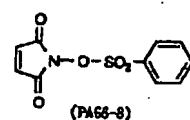
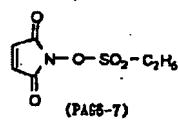
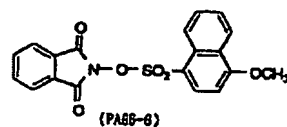
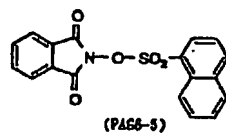
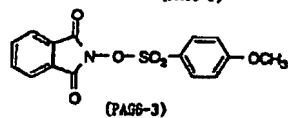
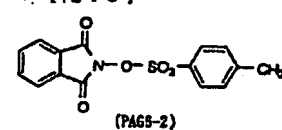
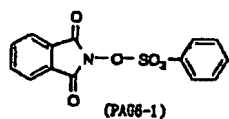
49

50



[0099]

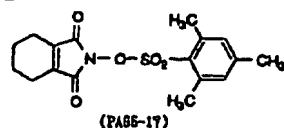
* * [化46]



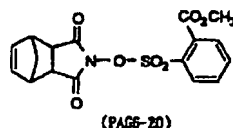
[0100]

[化47]

51

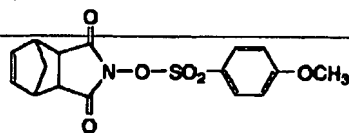


52



【0101】

【化48】

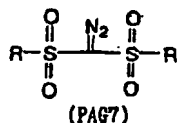


(PAG8-22)

【0102】また、活性光線又は放射線的作用によりフッ素をもたない有機スルホン酸を発生する化合物として、下記一般式(PAG7)で表されるジアゾジスルホン誘導体を挙げることができる。

【0103】

【化49】

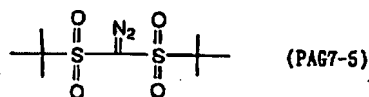
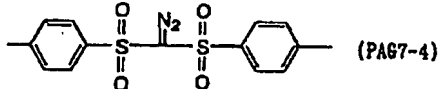
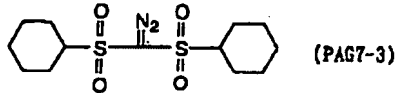
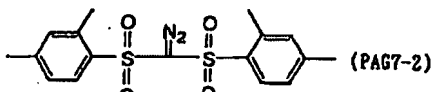
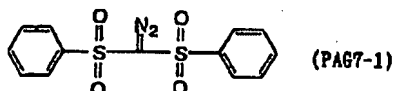


【0104】式中、Rは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。

【0105】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0106】

【化50】



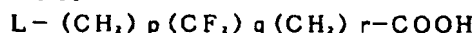
【0107】上記(a)及び(b)で説明した化合物は、過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させ、得

られたヨードニウム塩を対応するスルホン酸に塩交換することにより合成可能である。また、アリールマグネシウムブロミドなどのアリールグリニャール試薬と置換又は無置換のフェニルスルホキシドを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するスルホン酸と塩交換する方法で合成できる。また、置換又は無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸/五酸化ニリンあるいは塩化アルミニウムなどの酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、ジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する方法などによって合成できる。塩交換は、いったんハライド塩に導いた後に酸化銀などの銀試薬を用いてスルホン酸塩に変換する方法、あるいはイオン交換樹脂を用いることでも塩交換できる。また、塩交換に用いるスルホン酸あるいはスルホン酸塩は、市販のものを用いるか、あるいは市販のスルホン酸ハライドの加水分解などによって得ることができる。

【0108】(c) 活性光線又は放射線的作用により少なくとも1つのフッ素原子を有するカルボン酸を発生する化合物

少なくとも1つのフッ素原子を有するカルボン酸としては、少なくとも1つのフッ素原子を有する脂肪族カルボン酸及び少なくとも1つのフッ素原子を有する芳香族カルボン酸を挙げることができる。少なくとも1つのフッ素原子を有する脂肪族カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、イソ酪酸、バレリアン酸、トリメチル酢酸、カブロン酸、ヘプタン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カブリン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸等の脂肪族カルボン酸のフッ素置換物が挙げられる。これらは、ヒドロキシル基、アルコキシ基、ハロゲン原子を置換基として有していてもよい。また、その脂肪族鎖の中に酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、カルボキシル基、スルホニル基などの連結基を含んでいるものが好ましい。

【0109】好ましいフッ素置換された脂肪族カルボン酸として、下記の一般式で表されるものを挙げることができる。



一般式中、Lは、水素原子又はフッ素原子を表す。p及びrは、各々独立に0~15の整数、qは1~15の整数を表す。この一般式におけるアルキル鎖の水素原子又はフッ素原子は、フッ素原子で置換されていてもよいアルキル基(好ましくは炭素数1~5)、フッ素原子で置

換されていてもよいアルコキシ基（好ましくは炭素数1～5）、または、ヒドロキシル基で置換されていてもよい。上記フッ素置換された脂肪族カルボン酸としては、好ましくはその炭素数が2～20、より好ましくは4～20である飽和脂肪族カルボン酸のフッ素置換物であることが好ましい。この炭素数を4個以上とすることで、発生するカルボン酸分解性の拡散性が低下し、露光から後加熱までの経時による線幅変化をより抑制できる。なかでも、炭素数4～18個の直鎖又は分岐飽和脂肪族カルボン酸のフッ素置換物が好ましい。

【0110】少なくとも1つのフッ素原子を有する芳香族カルボン酸としては、炭素数が7～20、より好ましくは7～15であり、更に好ましくは7～11である芳香族カルボン酸のフッ素置換物であることが好ましい。具体的には、安息香酸、置換安息香酸、ナフトエ酸、置換ナフトエ酸、アントラセンカルボン酸、置換アントラセンカルボン酸（ここで、置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、アリール基、アシル基、アシルオキシ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基が挙げられる）等の芳香族カルボン酸のフッ素置換物が挙げられる。なかでも、安息香酸、置換安息香酸のフッ素置換物が好ましい。

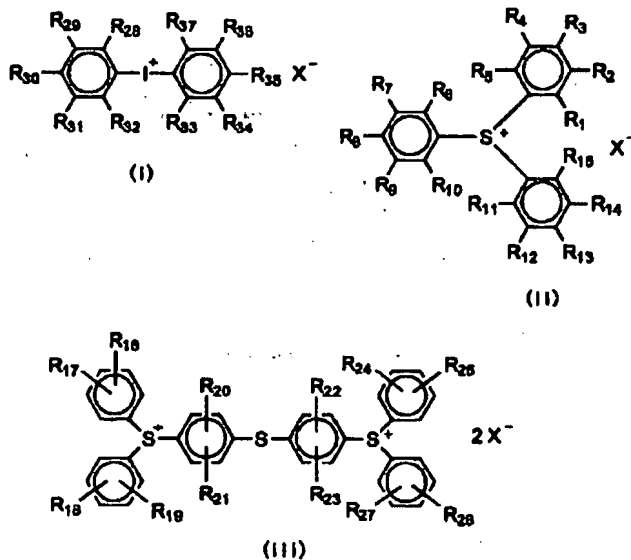
【0111】これらフッ素原子で置換された脂肪族ある*

*いは芳香族のカルボン酸は、カルボキシル基以外の骨格に存在する水素原子の1個以上がフッ素原子で置換されたものであり、特に好ましくはカルボキシル基以外の骨格に存在する水素原子すべてがフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸（パーフルオロ飽和脂肪族カルボン酸あるいはパーフルオロ芳香族カルボン酸）である。これにより、感度が一層優れるようになる。

【0112】好ましくは、上記のようなフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸のアニオンをカウンターアニオンとして有するオニウム塩化合物（スルホニウム塩、ヨードニウム塩等）、カルボン酸エステル基を有するイミドカルボキシレート化合物あるいはニトロベンジルエステル化合物等が挙げられる。より好ましくは下記一般式（I）～（III）で表される化合物が挙げられる。これにより、感度、解像力、露光マージンが一層優れるようになる。この化合物は、活性光線又は放射線の作用より、下記一般式（I）～（III）のX⁻に相当する少なくとも1つのフッ素原子で置換された飽和脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸を発生し、光酸発生剤として機能する。

【0113】

【化51】



【0114】（上記式中、R₁～R₁₄は、各々独立に、水素原子、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基、直鎖、分岐あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、または-S-R₁₅基を表す。ここでR₁₅は直鎖、分岐、環状アルキル基またはアリール基を表す。X⁻は、少なくとも1つのフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸のアニオンである。）X⁻は、好ましくはパーフルオロ脂肪族カルボン酸ある

いはパーフルオロ芳香族カルボン酸のアニオンであり、特に好ましくは炭素数4個以上のフッ素置換アルキルカルボン酸のアニオンである。

【0115】一般式（I）～（III）における、R₁～R₁₄の直鎖、分岐アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、

置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個のものが挙げられる。 $R_1 \sim R_3$ のアルコキシ基としては、

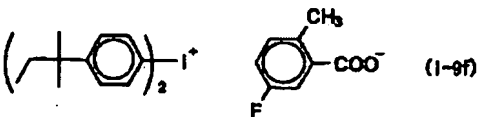
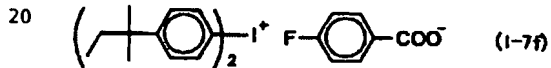
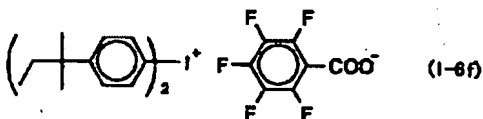
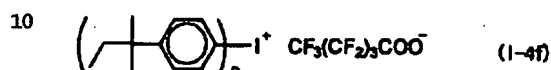
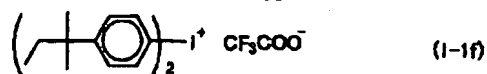
メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。 $R_1 \sim R_3$ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。 R_3 のアリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基等の炭素数6～14個のものが挙げられる。アリール基は置換基を有してもよい。これらの置換基として好ましくは、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子）、炭素数6～10個のアリール基、炭素数2～6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0116】本発明で使用される一般式(I)～(II)で表されるヨードニウム化合物あるいはスルホニウム化合物は、その対アニオン X^- として、少なくとも1つのフッ素原子で置換された飽和脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸のアニオンを有する。これらのアニオンは、該カルボン酸($-COOH$)の水素原子が離脱したアニオン($-COO^-$)である。

【0117】以下に、具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。一般式(I)で表される光酸発生剤の具体例(1-1f)～(1-36f)：

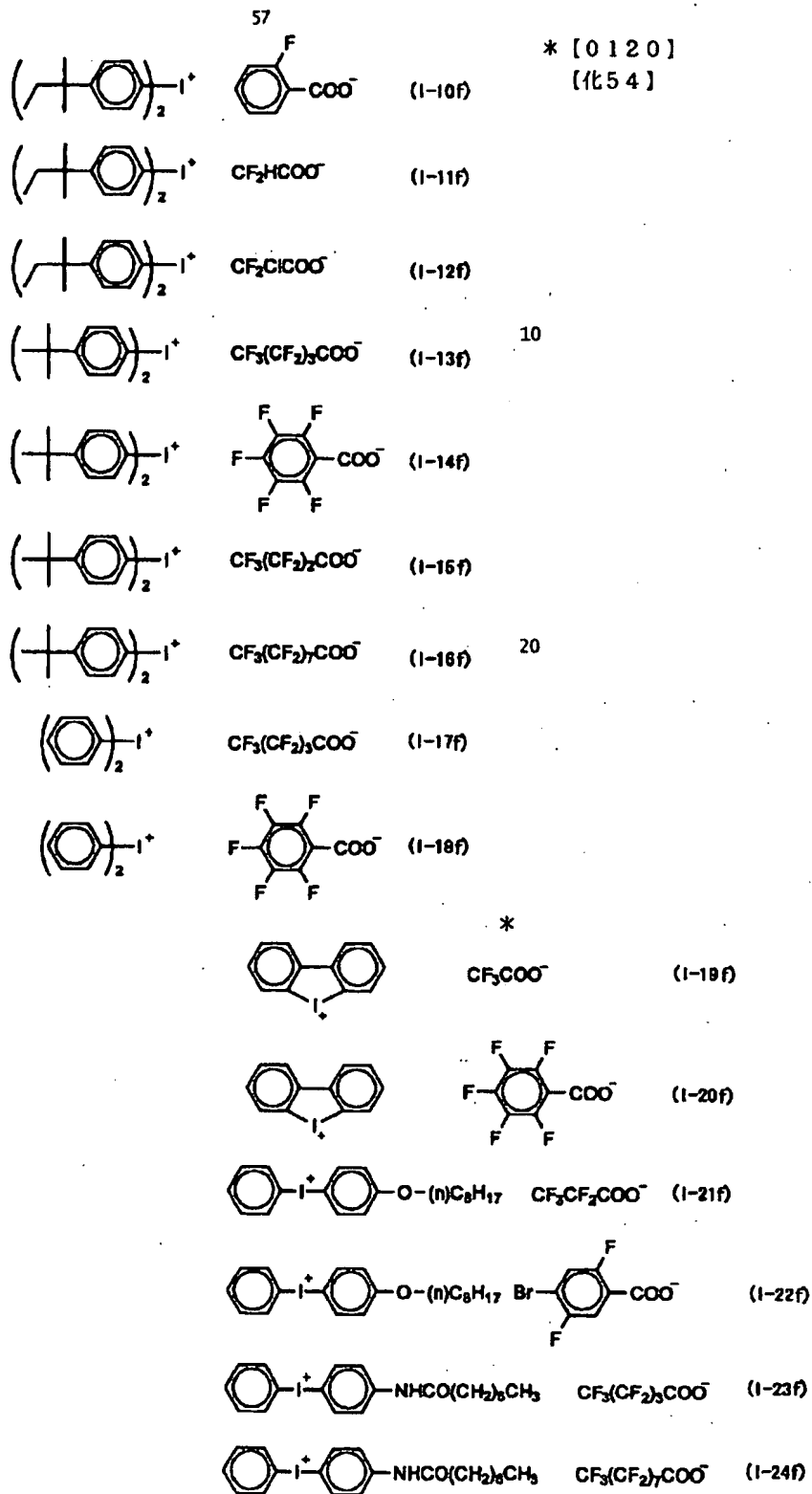
【0118】

【化52】

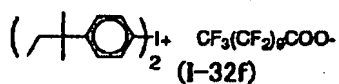
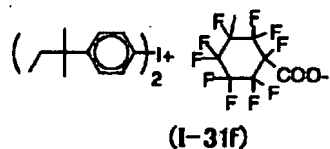
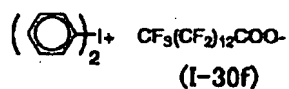
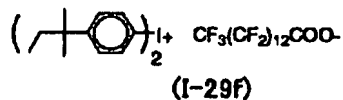
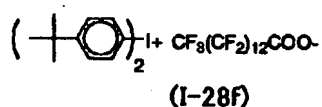
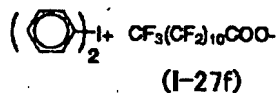
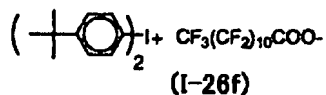
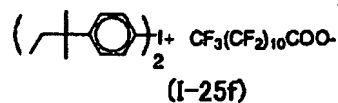


【0119】

【化53】

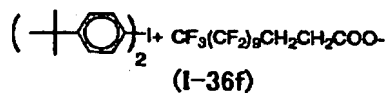
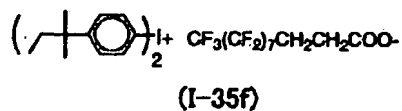
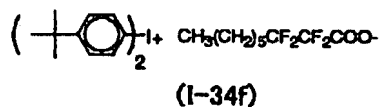
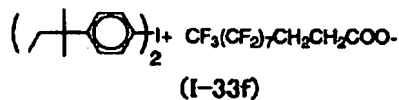


59



【0122】

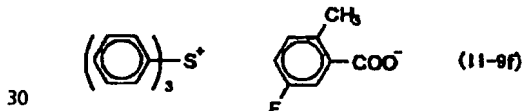
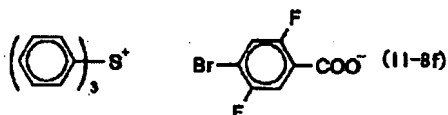
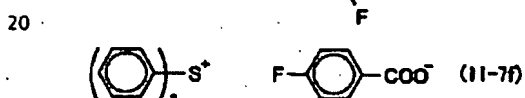
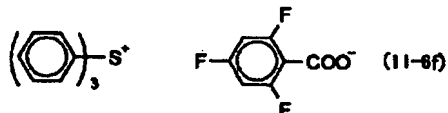
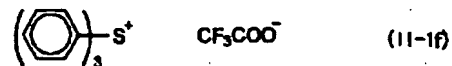
【化58】



60

【0123】一般式(II)で表される光酸発生剤の具体例(II-1f)~(II-67f):

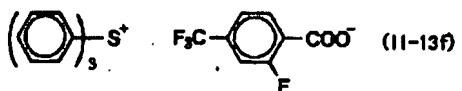
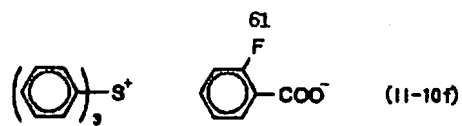
【化57】



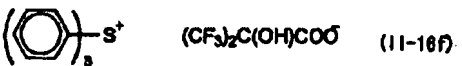
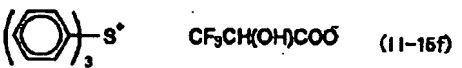
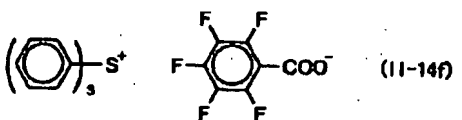
【0124】

【化58】

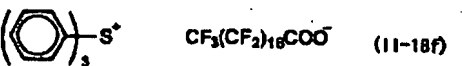
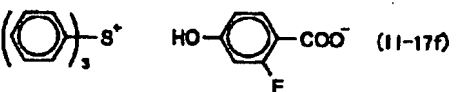
[0125]
[化59]

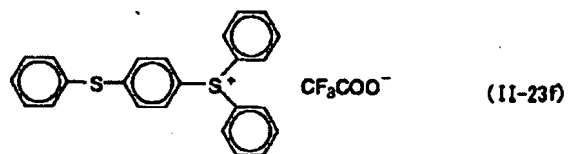
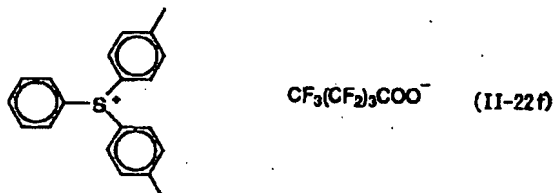
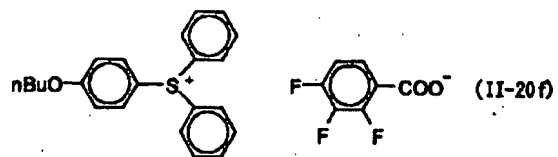
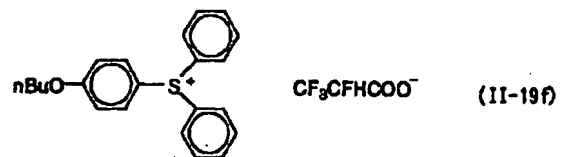


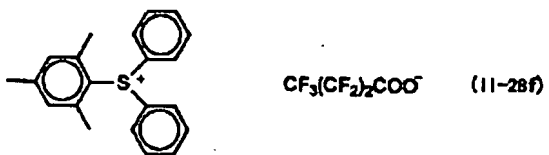
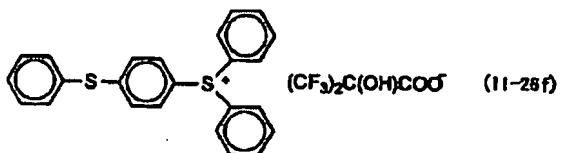
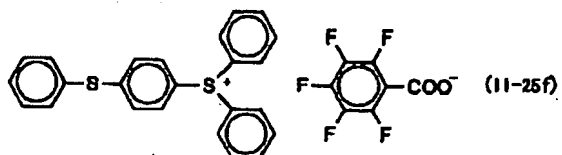
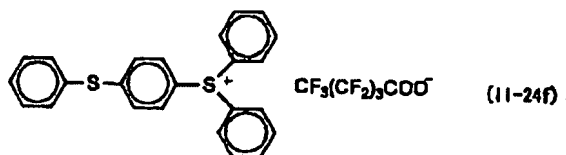
10



20

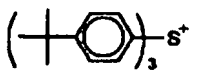
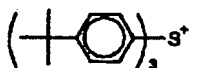
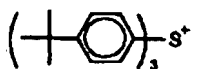
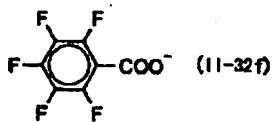
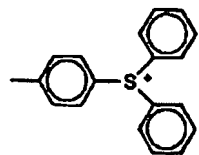
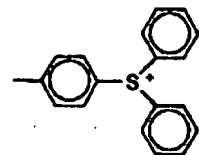
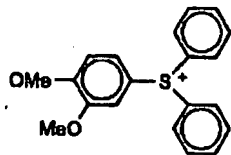
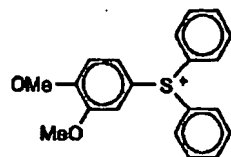






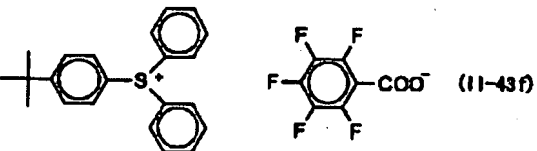
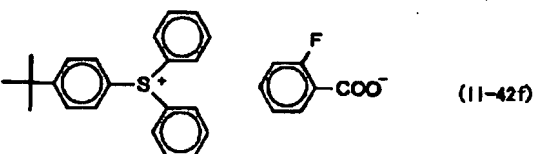
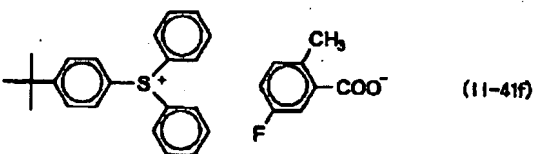
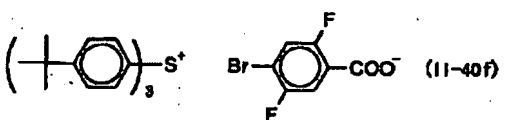
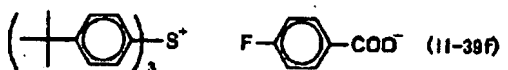
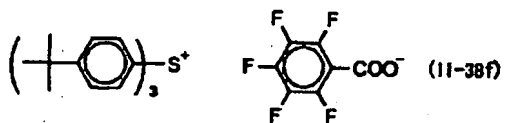
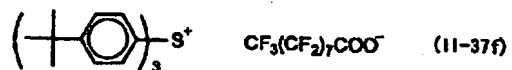
[0127]

[化61]



[0128]

[162]

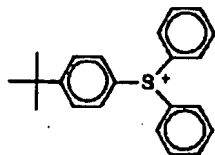
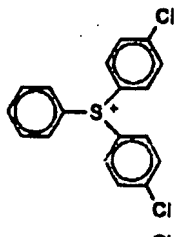
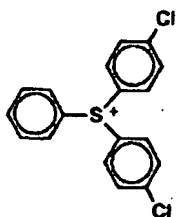
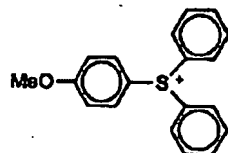
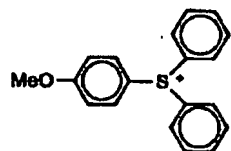


[0129]

[化63]

71

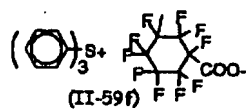
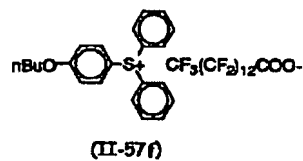
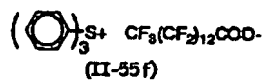
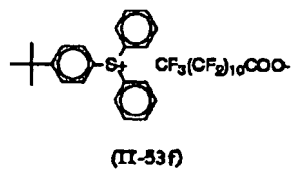
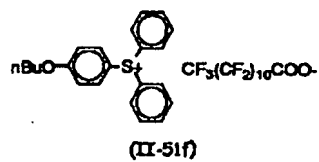
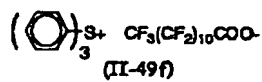
72


 $\text{CF}_3\text{ClCOO}^-$ (11-44f)

 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{COO}^-$ (11-45f)

 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{COO}^-$ (11-46f)

 $\text{F}_4\text{C}_6\text{HCOO}^-$ (11-47f)

 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{COO}^-$ (11-48f)

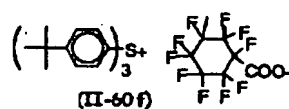
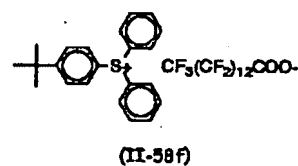
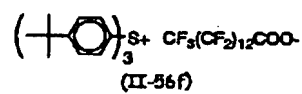
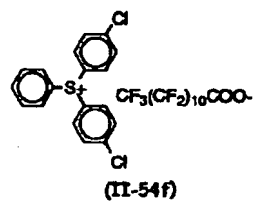
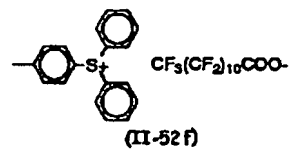
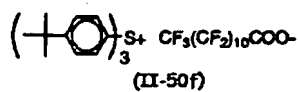
【0130】

【化64】

73

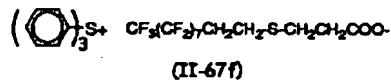
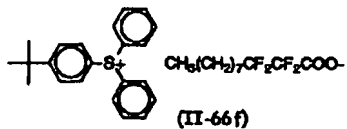
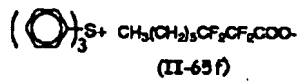
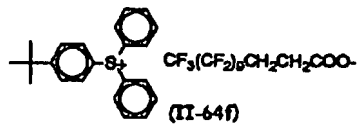
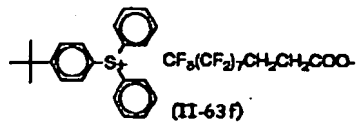
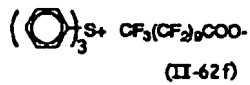
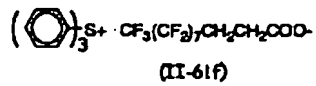


74



[0131]
[化65]

75



76

* [0132] 一般式 (III) で表される光酸発生剤の具体例 (III-1f) ~ (III-4f) :

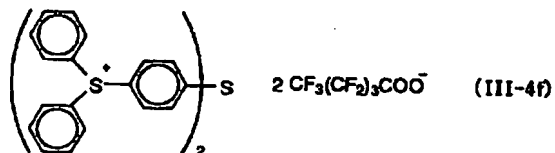
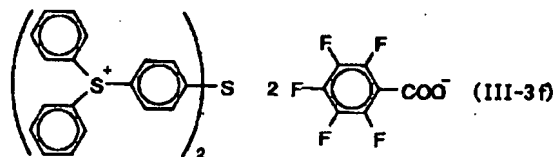
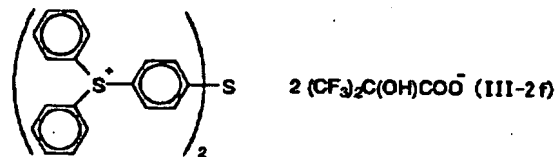
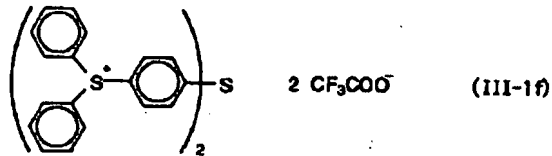
[0133]

[化66]

10

20

*



77

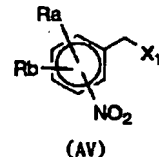
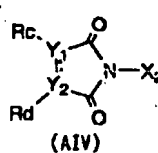
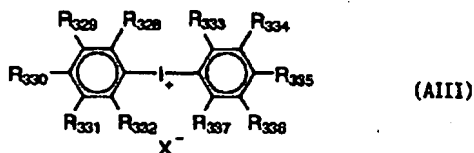
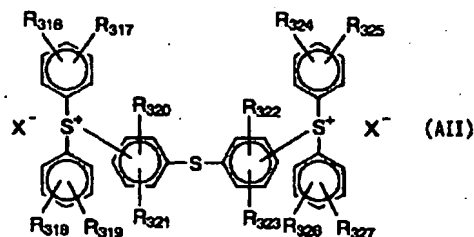
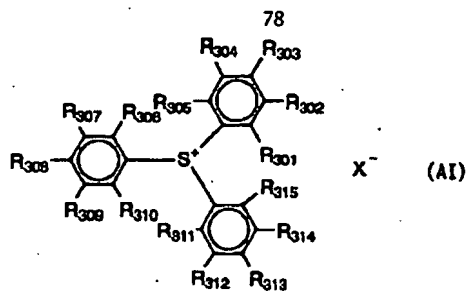
【0134】上記一般式(I)で表される化合物は、過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させ、得られたヨードニウム塩を対応するカルボン酸に塩交換することにより合成可能である。一般式(II)、一般式(III)で表される化合物は、例えば、アリールマグネシウムブロミドなどのアリールグリニャール試薬と置換又は無置換のフェニルスルホキシドを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するカルボン酸と塩交換する方法で合成できる。また、置換又は無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸/五酸化ニリンあるいは塩化アルミニウムなどの酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、ジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する方法などによって合成できる。塩交換は、いったんハライド塩に導いた後に酸化銀などの銀試薬を用いてカルボン酸塩に変換する方法、あるいはイオン交換樹脂を用いることでも塩交換できる。また、塩交換に用いるカルボン酸あるいはカルボン酸ハライドの加水分解などによって得ることができる。

【0135】アニオン部分としてのフッ素置換されたカルボン酸は、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)もしくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれるものを用いたものも好ましい。これらのフルオロ脂肪族化合物の製造法に関しては、例えば、「フッ素化合物の合成と機能」(監修:石川延男、発行:株式会社シーエムシー、1987)の117~118ページや、「Chemistry of Organic Fluorine Compounds II」(Monograph 187, Ed by Milos Hudlicky and Attila E. Pavlath, American Chemical Society 1995)の747-752ページに記載されている。テロメリゼーション法とは、沃化物等の連鎖移動常数の大きいアルキルハライドをテロゲンとして、テトラフルオロエチレン等のフッ素含有ビニル化合物のラジカル重合を行い、テロマーを合成する方法である(Scheme-1に例を示した)。テロマー法による合成においては炭素鎖長の異なる複数の化合物の混合物が得られるが、これを混合物のまま使用してもよいし、精製して用いてもよい。

【0136】(d) 活性光線又は放射線の作用によりフッ素原子をもたないカルボン酸を発生する化合物
活性光線又は放射線の作用によりフッ素原子をもたないカルボン酸を発生する化合物としては、例えば、下記一般式(AI)~(AV)で示される化合物を挙げることができる。

【0137】

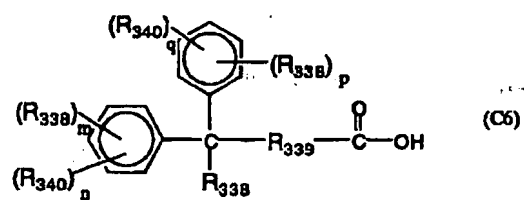
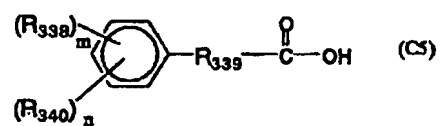
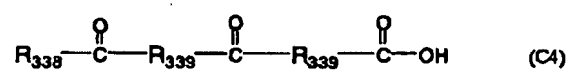
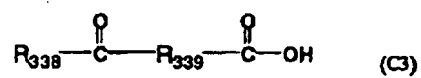
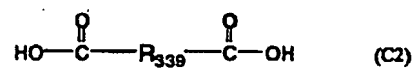
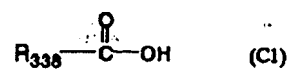
【化67】



【0138】上記式において、 $R_{301} \sim R_{338}$ は、各々独立に水素原子、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基、直鎖、分岐あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、または $-S-R_0$ 基を表す。 R_0 は直鎖、分岐、環状アルキル基またはアリール基を表す。 R_a 、 R_b は、各々独立に水素原子、ニトロ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、アルコキシ基を表す。 R_c 、 R_d は、各々独立にハロゲン原子、置換基を有していてもよい、アルキル基又はアリール基を表す。 R_c と R_d とが結合して芳香環、単環あるいは多環の環状炭化水素(これらの環内には酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい)を形成してもよい。 Y_1 、 Y_2 は、炭素原子を表し、 Y_1-Y_2 結合は、単結合でも2重結合でもよい。上記 X^- は、下記式で示されるカルボン酸化合物がアニオンになったものを表す。 X_1 、 X_2 は、各々独立に、下記式で示されるカルボン酸化合物がカルボキシル基部分でエステル基となったものを表す。

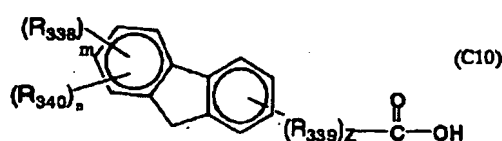
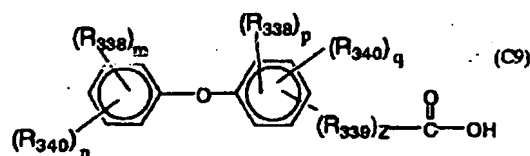
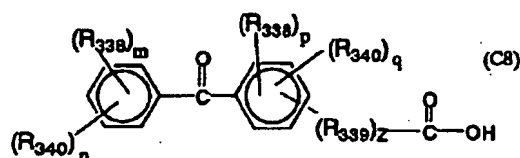
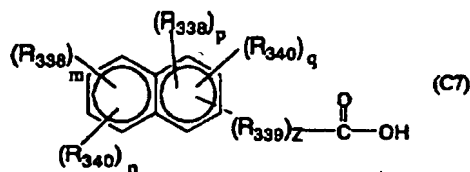
【0139】

【化68】



[0140]

[化89]



【0141】上記式中、 R_{338} は、炭素数1~30の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基（ここで、アルキル基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでもよい）、炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基、炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキニル基、炭素数1~20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルコキシ基、前記アルキル基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および/またはヒドロキシ基で置換された基、前記アルケニル基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および/またはヒドロキシ基で置換された基、あるいは炭素数6~20の置換もしくは非置換のアリール基を示す。ここで、アリール基の置換基としてはアルキル基、ニトロ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子を挙げることができる。

【0142】 R_{339} は、単結合あるいは、炭素数1~20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキレン基（ここで、アルキレン基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでもよい）、炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニレン基、前記アルキレン基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および/または水酸基で置換された基、前記アルケニレン基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された基、あるいは炭素数2~20のアルコキアルキレン基を示し、複数存在する R_{339} は相互に同一でも異なってもよい。

【0143】 R_{340} はヒドロキシ基またはハロゲン原子を示し、複数存在する R_{340} は相互に同一でも異なってもよい。 m 、 n 、 p および q は各々独立に、0~3の整数で、 $m+n \leq 5$ 、 $p+q \leq 5$ である。 z は0または1である。

【0144】前記一般式(AI)~(AV)における、 R_{301} ~ R_{307} 、 Ra 、 Rb 、 Rc 、 Rd 、 Re における直鎖、分岐アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基のような炭素数1~4個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3~8個のものが挙げられる。 R_{301} ~ R_{307} 、 Ra 、 Rb のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、 n -ブトキシ基、イソブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 t -ブトキシ基のような炭素数1~4個のものが挙げられる。 R_{301} ~ R_{307} 、 Ra 、 Rb 、 Rc 、 Rd のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。 Re 、 Rc 、 Rd のアリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有してもよい炭素数6~14個のものが挙げられる。これらの置換基として好ましくは、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素

原子、酸素原子)、炭素数6~10個のアリール基、炭素数2~6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0145】RcとRdとが結合して形成する、芳香環、単環あるいは多環の環状炭化水素(これらの環内には酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい)としては、ベンゼン構造、ナフタレン構造、シクロヘキササン構造、ノルボルネン構造、オキサビシクロ構造等が挙げられる。

【0146】本発明で使用される一般式(A1)~(A111)で表されるスルホニウム、ヨードニウム化合物は、その対アニオンX⁻として、上記式(C1)~(C10)で示されるカルボン酸化合物のうち少なくとも1種の化合物のカルボキシル基(-COOH)がアニオン(-COO⁻)となったものを含む。本発明で使用される一般式(AIV)~(AV)で表される化合物は、置換基X₁、X₂として、上記式(C1)~(C10)で示されるカルボン酸化合物のうち少なくとも1種の化合物のカルボキシル基(-COOH)がエステル基(-COO-)となった置換基を含む。

【0147】R_{1,2,3}における、炭素数1~30の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基(ここで、アルキル基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい)としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ドデシル、1-エトキシエチル、アダマンチル等が挙げられる。炭素数1~2

0の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基としては、エテニル、プロベニル、イソプロベニル、シクロヘキセン等が挙げられる。炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキニル基としては、アセチレン、プロベニレン等が挙げられる。炭素数1~20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、ブトキシ、シクロヘキシルオキシ、イソブトキシ、ドデシルオキシ等が挙げられる。炭素数6~20の置換もしくは非置換のアリール基としては、フェニル、ナフチル、アントラニル等が挙げられる。アリール基の置換基としてはアルキル基、ニトロ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子を挙げることができる。

【0148】R_{1,2,3}における、炭素数1~20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキレン基(ここで、アルキレン基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい)、としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、エトキシエチレン、シクロヘキシレン等が挙げられる。炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニレン基としては、ビニレン、アリレン等が挙げられる。

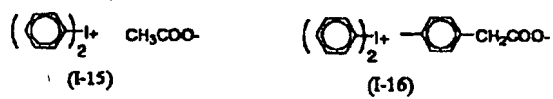
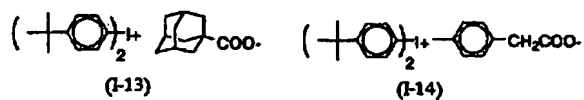
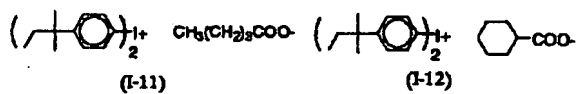
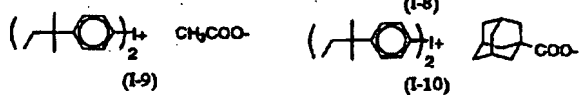
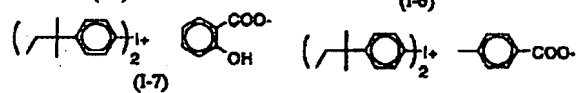
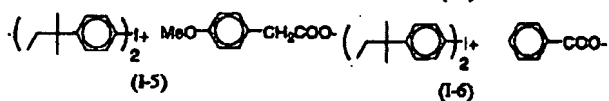
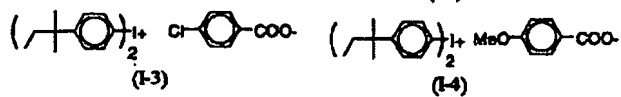
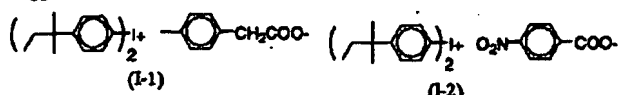
【0149】具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0150】

【化70】

85

86

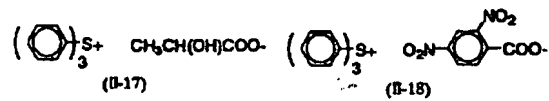
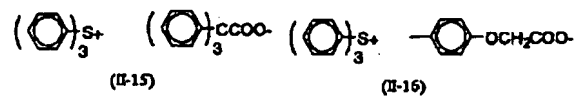
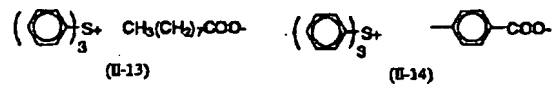
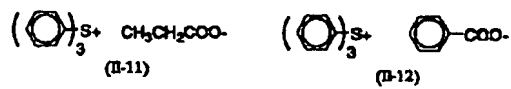
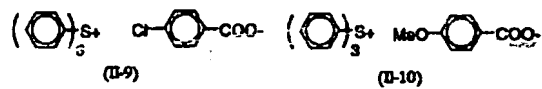
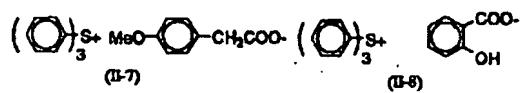
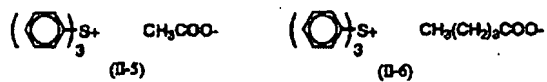
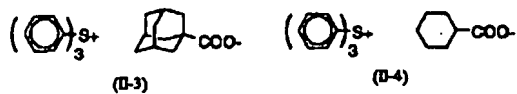
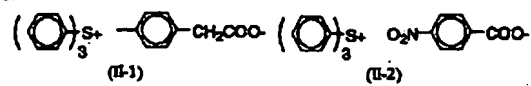


[0151]

[化71]

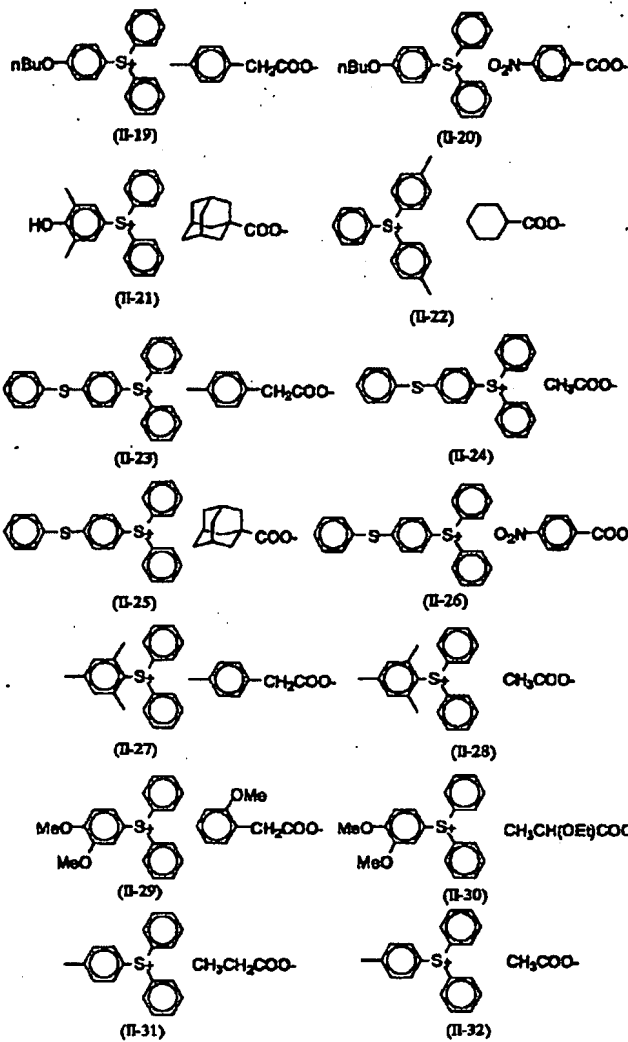
87

88



[0152]

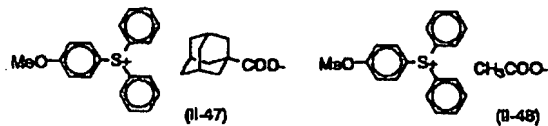
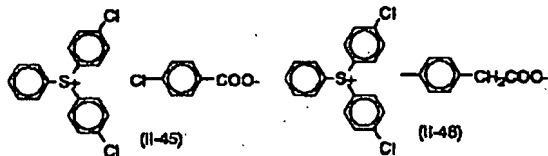
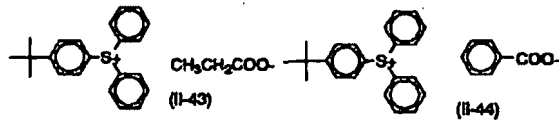
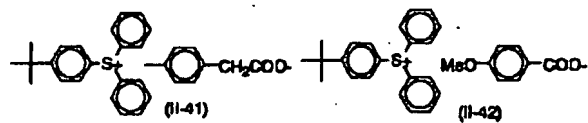
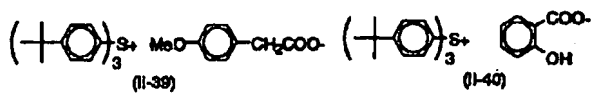
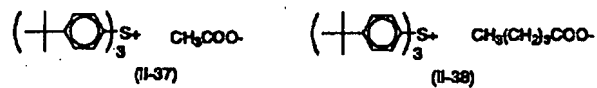
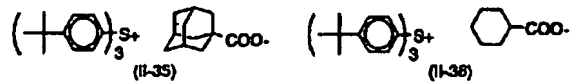
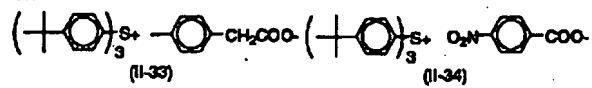
[化72]



[0153]

[化73]

91

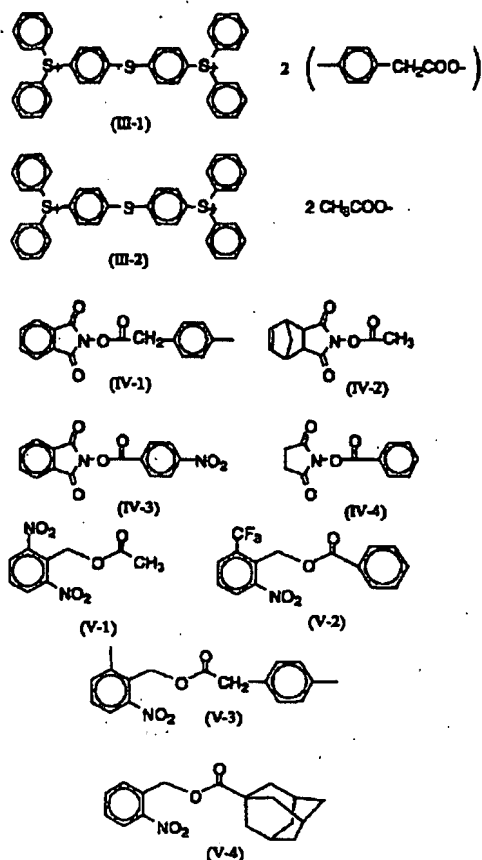


92

[0154]

[化74]

93



【0155】上記光酸発生剤、すなわち一般式(A I)、一般式(A II)、一般式(A III)で表される化合物は、米国特許第3,734,928号明細書に記載の方法、Macromolecules, vol. 10, 1307(1977), Journal of Organic Chemistry, vol. 55, 4222(1990), J. Radiat. Curing, vol. 5(1), 2(1978)に記載の方法などを用い、更にカウンターアニオンを交換することにより合成できる。一般式(A IV)、一般式(A V)で表される化合物は、N-ヒドロキシイミド化合物とカルボン酸クロリドを塩基性条件で反応させる、あるいはニトロベンジルアルコールとカルボン酸クロリドを塩基性条件下反応させることにより得られる。

【0156】B1成分とB2成分の添加量の質量比は、通常1/1~1/0、好ましくは1/1~10/1、特に好ましくは2/1~5/1である。B1成分とB2成分の合計量は、組成物全固形分に対し、通常0.5~20質量%、好ましくは0.75~15質量%、より好ましくは1~10質量%の範囲である。B1成分及びB2成分は各々複数種含有してもよい。

【0157】【3】溶剤(C成分)

本発明のポジ型レジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する

94

溶剤としては、1-メトキシ-2-プロパノールアセテート(プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)、1-メトキシ-2-プロパノール(プロピレングリコールモノメチルエーテル)、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、1-メトキシ-2-プロパノールアセテート、1-メトキシ-2-プロパノールが特に好ましい。これらの溶剤は、単独あるいは混合して使用される。混合して使用する場合は、1-メトキシ-2-プロパノールアセテートを含むもの、または1-メトキシ-2-プロパノールを含むものが好ましい。

【0158】【4】界面活性剤(D成分)

本発明のポジ型レジスト組成物は、界面活性剤を含有するが、特にフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することが好ましい。すなわち、本発明のポジ型レジスト組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を特に好ましく含有することができる。これらフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤の添加は、現像欠陥の抑制及び塗布性の向上に効果を有する。さらには感度、コントラスト向上にも効果を有する。

【0159】これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、米国特許5360692号、米国特許5529881号、米国特許5296330号、米国特許5436098号、米国特許5576143号、米国特許5296143号、米国特許5294511号、及び、米国特許5824451号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。このような市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、EF352(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル社

製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

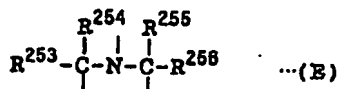
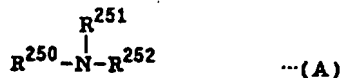
【0160】界面活性剤の配合量は、本発明のポジ型レジスト組成物中の固形分を基準として、通常0.001質量%~2質量%、好ましくは0.01質量%~1質量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0161】[5] 酸拡散抑制剤(E)

本発明のポジ型レジスト組成物には、活性光線又は放射線の照射後、加熱処理までの経時による性能変動(パターンのT-top形状形成、感度変動、パターン線幅変動等)や塗布後の経時による性能変動、更には活性光線又は放射線の照射後、加熱処理時の酸の過剰な拡散(解像度の劣化)を防止する目的で、酸拡散抑制剤を添加することが好ましい。酸拡散抑制剤としては、有機塩基性化合物であり、例えば塩基性窒素を含有する有機塩基性化合物であり、共役酸のpKa値で4以上の化合物が好ましく使用される。具体的には下記式(A)~(E)の構造を挙げることができる。

【0162】

【化75】



【0163】ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1~6個のアルキル基、炭素数1~6個のアミノアルキル基、炭素数1~6個のヒドロキシアルキル基又は炭素数8~20個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、 R^{251} と R^{252} は、互いに結合して環を形成してもよい。 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、同一でも異なってもよく、炭素数1~6個のアルキル基を表す。更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を

含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0164】好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、シアノ基である。

【0165】特に好ましい化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4,5-ジフェニルイミダゾール、2,4,5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、

【0166】3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0167】光酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(光酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)=2.5~300であることが好ましい。該モル比が2.5未満では低感度となり、解像力が低下す

る場合があり、また、300を超える露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合がある。(光酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)は、好ましくは5.0~20.0、更に好ましくは7.0~15.0である。

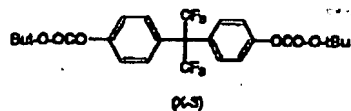
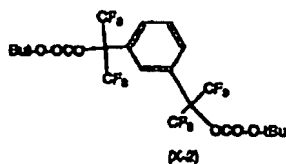
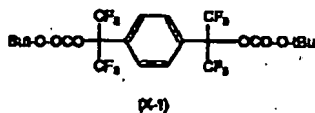
【0168】[6] 非ポリマー型溶解抑制剤(X)

本発明の組成物は非ポリマー型溶解抑制剤を含有することが好ましい。非ポリマー型溶解抑制剤としては、少なくとも2つの酸分解性基を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が增大する、分子量3000以下の脂環族、脂肪族又は芳香族化合物が好ましい。分子量は300~3000が好ましく、500~2500がより好ましい。透明性の点からフッ素原子が置換している化合物が好ましい。酸分解性基は、樹脂(A)におけるものと同様のものを挙げることができる。添加量は、樹脂に対して、一般的に3~50質量%、好ましくは5~40質量%、より好ましくは7~30質量%である。

【0169】具体例を以下に示すが、これらに限定するものではない。

【0170】

【化78】



【0171】[7] 両性イオン化合物(Y)

本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに両性イオン化合物を含有することが好ましい。ここで、両性イオン化合物とは1分子中にカチオン部とアニオン部を同時に含む化合物を示す。具体的にはアラニン、フェニルアラニン、アスパラギン、グリシン、バリンなどのアミノ酸の両性イオンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。添加量は、(B1)成分に対して3~70モル%が好ましく、より好ましくは5~50モル%、さらに好ましくは7~40モル%である。

【0172】精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板(例:シリコン/二酸化シリコン皮膜、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等)上に、本発明の感光性樹脂組成物を塗布し、

次に活性光線又は放射線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

【0173】本発明のポジ型レジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-ブチルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。これらの現像液の中で好ましくは第四級アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンである。

【0174】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

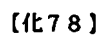
【0175】<樹脂(A)の合成>

合成例1(樹脂(A-1)の合成)

i-ブチルビニルエーテル10.12g(0.1mol)、3-(5-ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2-イル)-1,1,1-トリフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-2-プロパノールのt-ブトキシカルボニル保護体18.72g(0.05mol)、2-トリフルオロメチルアクリル酸2-メチル-2-アダマンチルエステル52.86g(0.18mol)をテトラヒドロフラン90gに溶解し、反応系中を窒素置換した後、重合開始剤V-65(和光純薬工業製)4.14g(0.017mol)を添加し、反応系中に窒素を流しながら65℃で8時間加熱した。その後室温まで冷却し、反応溶液をメタノール1.5L中に滴下した。ろ過により粉体を取り出して100℃で減圧乾燥し、51.47gの粉体を得た(収率63%)。得られた粉体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定による重量平均分子量は7300、分散度は1.65であった。また、¹H、¹³C-NMR解析による繰り返し単位(1-3)/繰り返し単位(1-3)/繰り返し単位(111-2)の組成比は30/12/58であった。加えるモノマーを変更する以外は同様の方法で、樹脂(A-2)~(A-10)を得た。

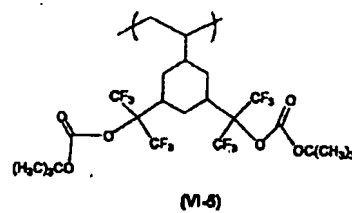
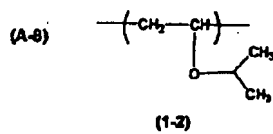
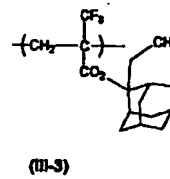
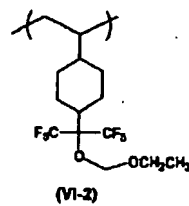
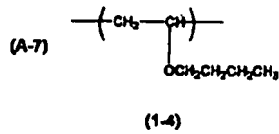
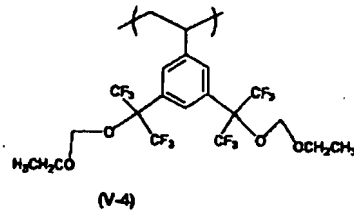
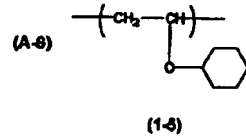
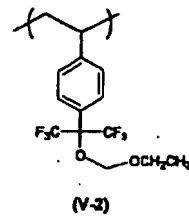
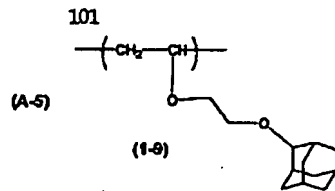
【0176】以下、樹脂(A-1)~(A-10)に於ける繰り返し単位の構造を示す。

* * 【177】



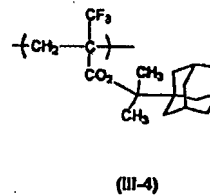
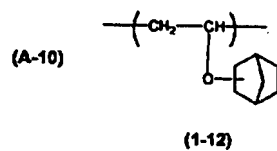
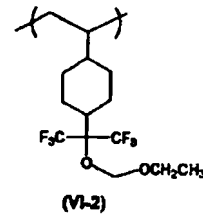
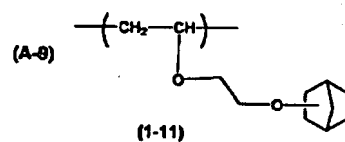
101

102



【0179】

* * 【化79】



【0180】下記表1に、樹脂(A-1)～(A-10)の繰り返し単位組成、繰り返し単位モル比、重量平均分子量、分散度を示す。

50

【0181】
【表1】

表1

樹脂 (A)	繰り返し単位 組成	繰り返し単位 モル比	重量 平均分子量	分散度
(A-1)	(I-1)/(I-3)/(III-2)	30/12/58	7300	1.65
(A-2)	(I-5)/(II-1)/(IV-2)	17/20/63	7700	1.52
(A-3)	(I-8)/(I-1)/(IVA-1)	19/24/57	8400	1.61
(A-4)	(I-10)/(IV-3)	39/61	7600	1.53
(A-5)	(I-9)/(V-2)	85/65	8900	1.54
(A-6)	(I-6)/(V-4)	38/62	8600	1.57
(A-7)	(I-4)/(VI-2)/(III-3)	24/40/36	8000	1.52
(A-8)	(I-2)/(VI-5)	39/61	7400	1.54
(A-9)	(I-11)/(IV-2)	44/56	8400	1.56
(A-10)	(I-12)/(III-4)	38/62	8800	1.56

【0182】＜光酸発生剤(B)の合成＞

合成例1(トリフェニルスルホニウムノナフロブタン
スルホネート(VII-4)の合成)

トリフェニルスルホニウムヨージド20gをメタノール
500mlに溶解させ、これに酸化銀12.5gを加え
て室温で4時間攪拌した。反応液を濾過して銀化合物を
除いた後、この溶液にノナフロブタンスルホニックア
シッド14.9gを加え、この溶液を濃縮した。得られ
た油状物にジイソプロピルエーテル300mlを加えて
十分に攪拌した後、ジイソプロピルエーテルをデカント
で除く操作を2回繰り返した。得られた油状物を減圧乾
燥すると目的物が18g得られた。

【0183】合成例2(トリフェニルスルホニウム 4
ードデシルベンゼンスルホネート(PAG4-1)の合
成)

トリフェニルスルホニウムヨージド10gをメタノール
500mlに溶解させ、これに酸化銀4.44gを加え
て室温で4時間攪拌した。反応液を濾過して銀化合物を
除いた後、この溶液に4ードデシルベンゼンスルホニッ
クアシッド4.87gを加え、この溶液を濃縮した。得
られた油状物にジイソプロピルエーテル300mlを加
えて十分に攪拌した後、ジイソプロピルエーテルをデカ
ントで除く操作を2回繰り返した。得られた油状物を減
圧乾燥すると目的物が8g得られた。

【0184】合成例3(トリフェニルスルホニウムノナ
フロペンタノエート(II-4f)の合成)

トリフェニルスルホニウムヨージド20gをメタノール
500mlに溶解させ、これに酸化銀12.5gを加え
て室温で4時間攪拌した。反応液をろ過して銀化合物を
除いた後、この溶液にノナフロペンタノイックアシッ
ド14.9gを加え、この溶液を濃縮した。得られた油
状物にジイソプロピルエーテル300mlを加えて十分
に攪拌した後、ジイソプロピルエーテルをデカントで
除く操作を2回繰り返した。得られた油状物を減圧乾燥
すると目的物が18g得られた。

【0185】実施例及び比較例

○透過率の測定

樹脂(A-1)～(A-10)又は下記比較樹脂(1)

各1.36gをプロピレングリコールモノメチルエーテ
ルアセテート25gに溶解し、0.1μmのポリテトラ
フルオロエチレンフィルターでろ過した後、スピンコー
ターによりフッ化カルシウムディスク上に塗布し、12
0℃、5分間で加熱乾燥して膜厚0.1μmの膜を得
た。これらの塗膜をAction CAMS-507スペ
クトロメーターで吸収を測定し、157nmにおける透
過率を算出した。結果を下記表2に示す。

【0186】

【表2】

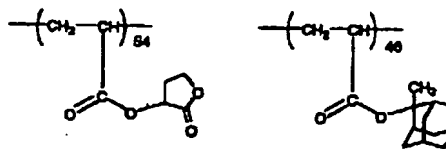
表2

樹脂	膜厚0.1μmでの 157nmの 透過率(%)
(A-1)	58
(A-2)	64
(A-3)	54
(A-4)	58
(A-5)	56
(A-6)	54
(A-7)	54
(A-8)	58
(A-9)	61
(A-10)	57
比較樹脂(1)	24

【0187】比較樹脂(1)(重量平均分子量8,40
0)

【0188】

【化80】



【0189】表2から、本発明の樹脂を用いた塗膜の透
過率は157nmに十分な透明性を有することがわか
る。

【0190】○画像形成性評価

樹脂(A-1)～(A-10)又は下記比較樹脂(2)

～(3)各1.2gと、下記表3に示す、(B1)成分0.024g、場合により更なる(B1)成分0.006g、(B2)成分0.006g、(X)非ポリマー型溶解抑制剤0.24gを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート19.6gに溶解し、0.1μmのポリテトラフルオロエチレンフィルターでろ過した後、スピンコーターによりシリコンウェハー上に塗布し、120℃で60秒間加熱乾燥して0.1μmのレジスト膜を形成させた。このレジスト膜に対し、157nmのレーザー露光・溶解挙動解析装置VUVES-4 10 500 (リンテックジャパン製)を用い、157nm露*

*光による感度、露光部/未露光部の溶解コントラストを評価した。ここでいう感度とは、露光後のシリコンウェハーを130℃で90秒間加熱乾燥した後、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて23℃で60秒間現像を行い、純水で30秒間リンスし乾燥させた後に膜厚測定を行った場合、膜厚がゼロになる最小の露光量を指す。ここでいうコントラストとは、露光量-溶解速度曲線の傾き(tanθ)を指す。結果を表3に示す。

【0191】

【表3】

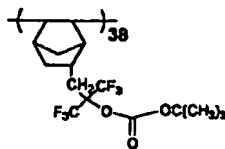
表3

樹脂	(X)成分	(B1)成分	更なる(B1)成分	(B2)成分	感度(mJ/cm ²)	溶解コントラスト
(A-1)	—	(VII-4)	—	—	2.5	6.9
(A-1)	—	(VII-4)	(PA04-1)	—	2.2	6.8
(A-2)	—	(VII-1)	—	—	2.4	5.6
(A-2)	(X-1)	(VII-1)	—	—	2.1	5.8
(A-3)	—	(VII-4)	—	—	3.0	6.2
(A-4)	—	(VII-14)	(PA04-4)	—	3.2	5.9
(A-5)	(X-1)	(VII-1)	—	—	2.8	6.1
(A-6)	—	(VII-4)	—	—	2.7	6.5
(A-7)	(X-2)	(VII-1)	—	(II-4f)	2.5	5.8
(A-8)	—	(VII-14)	—	—	3.1	5.7
(A-9)	(X-3)	(VII-4)	(PA04-34)	—	2.7	6.0
(A-10)	—	(VII-1)	—	(I-3f)	2.6	6.6
比較樹脂(2)	—	(VII-4)	(PA04-1)	—	5.3	5.2
比較樹脂(3)	(X-1)	(VII-1)	—	—	4.6	6.1

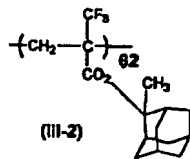
【0192】比較樹脂(2) (重量平均分子量5,300)

【0193】

【化81】



(P-3)

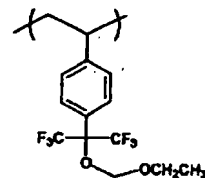


(III-2)

【0194】比較樹脂(3) (重量平均分子量9,200)

【0195】

【化82】



(V-2)

【0196】表3から、本発明のポジ型レジスト組成物は、157nmの露光に対して高感度であり、且つ溶解コントラストが高く、高解像力であることが分かる。

【0197】○塗布性評価

樹脂(A-1)～(A-10)又は比較樹脂(2)～(3)各1.2gと、(B1)成分としてトリフェニルスルホニウムのノナフルオロブタンスルホネート塩(VII-4)0.024gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート19.6gに溶解し、0.1μmのポリテトラフルオロエチレンフィルターでろ過し、ポジ型レジスト組成物を調製した。ヘキサメチルジシラン処理を施したシリコンウェハー上に各ポジ型レジスト組成物をスピンコーターによりそれぞれ3回ずつ塗布し、塗布性を評価した。また、塗布したシリコンウェハ

一を120℃で60秒間加熱乾燥させ、干渉式膜厚計でウェハー内の5点の膜厚を測定し、平均膜厚0.1μmのレジスト膜を形成させた。このとき、5点で観測された膜厚値の最大値と最小値の差を計算し、塗布均一性の指標とした。結果を表4に示す。

【0198】

【表4】

表4

樹脂	塗布性 ^{※1}	塗布均一性 (nm)
(A-1)	○○○	3.6
(A-2)	○○○	2.8
(A-3)	○○○	3.8
(A-4)	○○○	3.4
(A-5)	○○○	2.9
(A-6)	○○○	3.6
(A-7)	○○○	3.7
(A-8)	○○○	4.3
(A-9)	○○○	4.2
(A-10)	○○○	4.7
比較樹脂(2)	△××	15.6
比較樹脂(3)	×△×	23.4

※1 塗布性の評価

8回の評価の結果

○：塗布欠陥なし

△：若干悪いが問題ないレベル

×：非常に悪い（均一塗布できない）

*【0199】表4から、本発明のポジ型レジスト組成物は、塗布性が優れていることが分かる。これは、樹脂中の極性基同士の相互作用や樹脂中の極性基と基板との相互作用によるものと推定される。

【0200】

【発明の効果】本発明により、157nmの露光に対する良好な透過性、高感度、高解像力を有し、且つ塗布性に優れたポジ型レジスト組成物を提供することができる。

10

20

*

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

ターム(参考)

C 0 8 F 220/28

C 0 8 F 220/28

232/08

232/08

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

(72)発明者 漢那 慎一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フィルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA18 AB16 AC04

AC08 AD03 BE00 BE10 BG00

CB08 CB14 CB16 CB41 FA17

4J100 AB07Q AE06P AE09P AH02Q

AL08Q AL08R AR11Q BA02P

BA03R BA15Q BA22Q BA22R

BB17P BB18Q BB18R BC04P

BC04Q BC04R BC09P BC09R

CA04 CA05 FA03 FA19 JA38